

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

POWERED BY **Dialog****New 5-amino-1-pyridyl-pyrazole derivs - useful as herbicides****Patent Assignee:** BAYER AG**Inventors:** GEHRING R; SANTEL H J; SCHALLNER O; SCHMIDT R R; STETTER J**Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 3520330	A	19861211	DE 3520330	A	19850607	198651	B
EP 207285	A	19870107	EP 85107125	A	19850526	198701	
AU 8658404	A	19861211				198704	
JP 61282376	A	19861212	JP 86130409	A	19860606	198704	
DK 8602667	A	19861208				198709	
BR 8602640	A	19870203				198711	
HU 41765	T	19870528				198725	
DD 247372	A	19870708				198747	
ES 8801244	A	19880301	ES 555817	A	19860606	198816	
ZA 8604236	A	19880427	ZA 864236	A	19860606	198821	
ES 8801816	A	19880501	ES 87557541	A	19870514	198824	
ES 8801817	A	19880501	ES 87557545	A	19870514	198824	
ES 8801818	A	19880501	ES 87557546	A	19870514	198824	
ES 8801913	A	19880516	ES 87557542	A	19870514	198826	
ES 8801914	A	19880516	ES 87557544	A	19870514	198826	
ES 8802041	A	19880601	ES 87557543	A	19870514	198828	
US 4772312	A	19880920	US 86866638	A	19860522	198840	
ES 8802511	A	19881016	ES 87557547	A	19870514	198849	

Priority Applications (Number Kind Date): DE 3520330 A (19850607)**Cited Patents:** 3. journal ref.; DE 3129429; EP 151867; EP 34945; GB 2136427; GB 893755**Patent Details**

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
DE 3520330	A		120		
EP 207285	A	G			
Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE					

Abstract:

DE 3520330 A

(A)5-Amino-1-pyridyl-pyrazoles of formula (I) are new; where R1 = H or 1-12C alkyl; R2 = H, NO₂, NO, halogen or COR₅; R3 = H, CXR₆ or S(O)_nR₇; R4 = H, alkyl, CXR₆ or S(O)_nR₇, or R4 may be a cation when R3 = SO₂R₇; R5 = H, OH, alkyl, alkenyl, alkynyl, haloalkyl, alkoxyalkyl, alkylthioalkyl,

opt. subst. cycloalkyl or aryl, alkoxy, alkylthio, opt. subst. aryloxy or arylthio, mono- or dialkylamino or opt. subst. arylamino; R6 is as defined for R5 but not OH; X = O or S; n = 0-2; R7 = alkyl, haloalkyl or opt. subst. aryl; Py = subst. C-bonded pyridyl.

USE/ADVANTAGE - (I) are herbicides, e.g. with higher activity and better selectivity than 4-cyano-5-propionamido-2 (2,3,4-trichlorophenyl)-pyrazole (DE 3226513) in pre- and post-emergence tests. (III) also have herbicidal activity. (120pp Dwg.No.0/0)

US 4772312 A

New 5-amino-1-pyridyl-pyrazoles have formula (I) where R2 is H, NO2, NO, halogen or -COR5 (where R5 is H, OH, alkyl, alkenyl, alkynyl, alkoxyalkyl, alkylthioalkyl, alkoxy, alkylthio, (di)alkylamino, haloalkyl, opt. subst. cycloalkyl, opt. subst. phenyl, phenoxy, phenylthio or phenylamino); R3 is H or -CXR6 (where X is O or S; R6 is as defined for R5) or is -S(O)n-R7 (where n is 0, 1 or 2 and R7 is alkyl, halogenoalkyl or opt. subst. phenyl); R4 is H, -C(:X)-R6, or -S(O)n-R7, or is alkyl or, if R3 is -SO2R7, is also 1 equiv. of an alkali, alkaline earth or transition metal cation bonded in salt form, or is opt. subst. ammonium; Py is opt. subst. 2-, 3- or 4-pyridyl.

5-Amino -1-(3,5-dichloropyrid-2-yl) -4-nitropyrazole is typical. Cpds. (I) are prepd. by reaction of pyridylhydrazines of formula Py-NH-NH2 with an acrylonitrile deriv. of formula (A)CH:C(R2)(CN) (where A is Hal, OH, alkoxy or dialkylamino) to give a pyridylhydrazine deriv. of formula Py-NH-NH-CH:C(R2)(CN) which is then cyclised.

USE - As herbicides. (27pp)

Derwent World Patents Index

© 2001 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 4829546

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Off enlegungsschrift
11 DE 3520330 A1

51 Int. Cl. 4:
C07D 401/04
A 01 N 43/56

21 Aktenzeichen: P 35 20 330.7
22 Anmeldetag: 7. 6. 85
43 Offenlegungstag: 11. 12. 86

Behördeneigentum

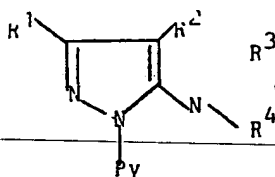
DE 3520330 A1

71 Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

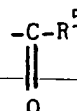
72 Erfinder:
Schallner, Otto, Dr., 4019 Monheim, DE; Gehring,
Reinhold, Dr.; Stetter, Jörg, Dr., 5600 Wuppertal,
DE; Santel, Hans-Joachim, Dr., 5000 Köln, DE;
Schmidt, Robert R., Dr., 5060 Bergisch Gladbach, DE

54 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole

Die Erfindung betrifft neue 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole
der Formel (I).



substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes
Aryl, für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenenfalls substituiertes
Aryloxy, für gegebenenfalls substituiertes Arylthio, für Alky-
lamino, Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes
Arylamino steht,
R³ für Wasserstoff, für einen Rest



DE 3520330 A1

in welcher
R¹ für Wasserstoff oder für Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoff-
atomen steht,
R² für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Halogen oder für einen
Rest



steht, wobei
R⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halo-

oder für einen Rest -S(O)_n-R⁷, steht
R⁴ für Wasserstoff, für Alkyl, für einen Rest



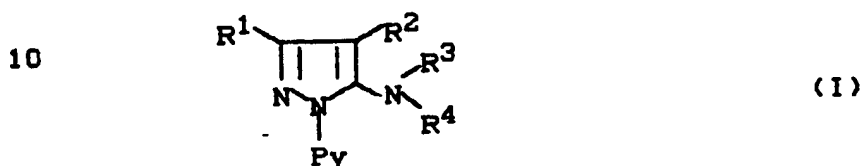
oder für einen Rest -S(O)_n-R⁷, steht, und für den Fall, daß R³
für einen -SO₂-R⁷-Rest steht auch für ein salzartig gebunde-
nes anorganisches oder organisches Kation steht,
R⁶ für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkyl,
Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, für gegebenenfalls substituier-
tes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aryl, für

für gegebenenfalls substituiertes Arylthio, für Alkylamino,
Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Aryla-
mino steht,
X für Sauerstoff oder Schwefel steht,
n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,
R⁷ für Alkyl, Halogenalkyl oder für gegebenenfalls ...

5

Patentansprüche

1. 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (I),



in welcher

15

R¹ für Wasserstoff oder für Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht,

20

R² für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Halogen oder für einen Rest -C-R^5 steht, wobei

$$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$$

25

R⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aryl, für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, für gegebenenfalls substituiertes Arylthio, für Alkylamino, Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Arylamino steht,

35

R³ für Wasserstoff, für ein n Rest -C-R^6 der für einen Rest $\text{-S(O)}_n\text{-R}^7$ steht,

$$\begin{array}{c} \text{X} \\ \parallel \end{array}$$

5

X

||

10

R^4 für Wasserstoff, für Alkyl, für einen Rest $-C-R^6$ oder für einen Rest $-S(O)_n-R^7$ steht, und für den Fall, daß R^3 für einen $-SO_2-R^7$ -Rest steht auch für ein salzartig gebundenes anorganisches oder organisches Kation steht,

15

R^6 für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aryl, für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, für gegebenenfalls substituiertes Arylthio, für Alkylamino, Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Arylamino steht,

20

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

25

n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,

R^7 für Alkyl, Halogenalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht und

30

Py für substituiertes C-verknüpftes Pyridyl steht.

35

5 2. 5-Amino-1-pyridylpyrazole der Formel (I) gemäß
Anspruch 1, in welcher

10 R¹ für Wasserstoff oder für geradkettiges oder
verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen
steht,

15 R² für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Fluor, Chlor,
Brom, Iod oder für einen Rest $\begin{array}{c} -C-R^5 \\ || \\ O \end{array}$ steht, wobei

20 R⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, geradkettiges oder
verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoff-
atomen, für jeweils geradkettiges oder verzweig-
tes Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Alkylthio-
alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkyl-
amino oder Halogenalkyl mit jeweils bis zu 4
Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen
25 und im Fall des Halogenalkyl mit bis zu 9 glei-
chen oder verschiedenen Halogenatomen steht,
außerdem für gegebenenfalls einfach oder mehr-
fach, gleich oder verschieden durch Halogen,
C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituier-
tes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen,
30 sowie für jeweils gegebenenfalls einfach oder
mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes
Phenyl, Phenoxy, Phenylthio oder Phenylamino
steht, wobei als Phenylsubstituenten jeweils in

- 5 in Frage kommen: Halogen, jeweils geradkettiges
oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy mit jeweils 1 bis
4 Kohlenstoffatomen und Halogenalkyl mit 1 bis
4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder
verschiedenen Halogenatomen,
- 10 R^3 für Wasserstoff, für einen Rest $-C-R^6$ oder für
$$\begin{array}{c} || \\ X \end{array}$$

oder für einen Rest $-S(O)_n-R^7$ steht,
- 15 R^4 für Wasserstoff, für einen Rest $-C-R^6$ oder für
$$\begin{array}{c} || \\ X \end{array}$$

einen Rest $-S(O)_n-R^7$ steht, für geradkettiges
oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoff-
20 atomen steht, oder für den Fall, daß R^3 für
einen Rest $-SO_2-R^7$ steht auch für ein salzartig
gebundenes Äquivalent eines Alkali- oder
Erdalkali- oder Übergangsmetallkations oder für
25 ein gegebenenfalls substituiertes Ammoniumion
steht, wobei
- R^6 für Wasserstoff, für geradkettiges oder ver-
zweigtes Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
30 für jeweils geradkettiges oder verzweigtes
Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 4 Koh-
lenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder
verzweigtes Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkoxy,
Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino oder Halo-
35 genalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen

5 in den einzelnen Alkylteilen und im Fall des
Halogenalkyl mit 1 bis 9 gleichen oder verschie-
denen Halogenatomen steht, außerdem für gege-
benenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder
10 verschieden durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder
C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Cycloalkyl mit
3 bis 7 Kohlenstoffatomen, sowie für jeweils
gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich
oder verschieden substituiertes Phenyl, Phenoxy,
15 Phenylthio oder Phenylamino steht, wobei als
Phenylsubstituenten jeweils in Frage kommen:
Halogen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes
Alkyl, Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoff-
atomen und Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoff-
20 atomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen
Halogenatomen,

R⁷ für jeweils geradkettiges oder verzweigtes
Alkyl oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 4
Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls 1 bis
25 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder
für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich
oder verschieden substituiertes Phenyl steht,
wobei als Phenylsubstituenten in Frage kommen:
Halogen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes
30 Alkyl, Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoff-
atomen und Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoff-
atomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen
Halogenatomen,

- 5 X für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht und
- 10 Py für jeweils einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes 2-Pyridyl, 3-Pyridyl oder 4-Pyridyl steht, wobei als Substituenten in Frage kommen: Cyano, Nitro, Halogen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy oder Alkoxycarbonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl oder Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder ein Rest $-S(O)_m-R^9$, wobei
- 15
- 20 R^9 für Amino, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkylamino oder Dialkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen oder für Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und mit 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht und
- 25
- m für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht.

30

35

5 3. 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (I) gemäß
Anspruch 1, in welcher

- 10 R^1 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder
i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht,
- R^2 für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Fluor, Chlor,
Brom, Iod oder für einen Rest $-C-R^5$ steht,
wobei

$$\begin{array}{c} || \\ O \end{array}$$
- 15 R^5 für Wasserstoff, Hydroxy, Methyl, Ethyl, n-
oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl,
Undecyl, Vinyl, Allyl, Propargyl, Butenyl,
Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methoxyethyl,
20 Ethoxyethyl, Methylthiomethyl, Methoxy, Ethoxy,
Methylthio, Ethylthio, Methylamino, Ethylami-
no, Dimethylamino, Trifluormethyl, Trichlor-
ethyl, Dichlorfluorethyl, Difluorchlorethyl,
Chlormethyl, Iodmethyl, Brommethyl, Dichlor-
25 methyl, 1-Chlorethyl, 2-Chlorethyl, 2-Brom-
ethyl, 2-Chlorpropyl, Heptafluor- n-propyl,
für jeweils gegebenenfalls ein- bis vierfach,
gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor,
Brom, Methyl oder Trifluormethyl substituier-
30 tes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,
für jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach,
gleich oder verschieden durch Methyl, Methoxy,
Chlor oder Trifluormethyl substituiertes
Ph nyl, Phenoxy, Phenylthio oder Ph nylamino
35 steht,

5 R^3 für Wasserstoff, für einen Rest $-C-R^6$ oder für

$$\begin{array}{c} || \\ X \end{array}$$

einen Rest $-S(O)_n-R^7$ steht,

10 R^4 für Wasserstoff, für einen Rest $-C-R^6$ oder für

$$\begin{array}{c} X \\ || \end{array}$$

einen Rest $-S(O)_n-R^7$ steht, für Methyl, Ethyl,
n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl
steht oder für den Fall, daß R^3 für einen Rest
15 $-SO_2-R^7$ steht, auch für ein salzartig gebunde-
nes Äquivalent eines Natrium-, Kalium-,
Magnesium-, Calcium-, Barium-, Kupfer-, Zink-,
Mangan-, Zinn-, Eisen-, Cobalt- oder Nickel-
ions steht, oder für ein gegebenenfalls ein-
20 bis dreifach, gleich oder verschieden durch
Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s-
oder t-Butyl oder Phenyl substituiertes
Ammoniumion steht, wobei

25 R^6 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Pro-
pyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Undecyl, Vinyl,
Allyl, Propargyl, Butenyl, Methoxymethyl,
Ethoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl,
Methylthiomethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio,
30 Ethylthio, Methylamino, Ethylamino, Dimethyl-
amino, Diethylamino, Trifluormethyl, Trichlor-
ethyl, Dichlorfluorethyl, Difluorchlorethyl,
Chlormethyl, Iodmethyl, Brommethyl, Dichlor-
methyl, 1-Chlorthyl, 2-Chlorethyl, 2-Brom-
35 ethyl, 3-Chlorpropyl, Heptafluor-n-propyl, für

- 5 jeweils gegebenenfalls ein- bis vierfach,
gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor,
Brom, Methyl oder Trifluormethyl substituier-
tes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,
für jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach,
10 gleich oder verschieden durch Methyl, Methoxy,
Chlor oder Trifluormethyl substituiertes
Phenyl, Phenoxy, Phenylthio oder Phenylamino
steht,
- 15 R⁷ für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-,
s- oder t-Butyl, Chlormethyl, Dichlormethyl,
Trichlormethyl, Trifluormethyl oder für
gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder
verschieden durch Methyl, Methoxy, Chlor oder
20 Trifluormethyl substituiertes Phenyl steht,
- X für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht und
- 25 Py für jeweils ein- bis vierfach, gleich oder
verschieden substituiertes 2-Pyridyl oder
4-Pyridyl steht, wobei als Substituenten in
Frage kommen: Cyano, Nitro, Fluor, Chlor,
30 Brom, Iod, Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-,
~~i-, s- und t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methoxy-~~
~~carbonyl, Ethoxycarbonyl, Trifluormethyl,~~
~~Trichlormethyl, Dichlorfluormethyl, Difluor-~~
~~chlormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl,~~
- 35

07-05-85

M

3520330

5 Difluormethyl, Pentafluorethyl, Tetrafluor-
 ethyl, Trifluorchlorethyl, Trifluorethyl,
 Difluordichlorethyl, Trifluordichlorethyl,
 Pentachlorethyl, Trifluormethoxy, Trichlor-
 methoxy, Dichlorfluormethoxy, Difluorchlor-
 10 methoxy, Chlormethoxy, Dichlormethoxy,
 Difluormethoxy, Pentafluorethoxy, Tetrafluor-
 ethoxy, Trifluorchlorethoxy, Trifluorethoxy,
 Difluordichlorethoxy, Trifluordichlorethoxy,
 Pentachlorethoxy oder ein Rest $-S(O)_m-R^9$,

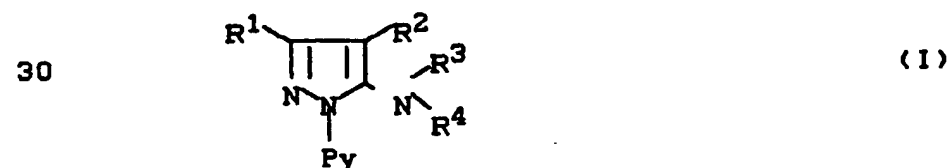
15

wobei

R^9 für Amino, Methylamino, Ethylamino, Dimethyl-
 amino, Diethylamino, Fluordichlormethyl,
 20 Difluormethyl, Tetrafluorethyl, Trifluorchlor-
 ethyl, Trifluormethyl, Methyl oder Ethyl steht
 und

 m für eine Zahl 0,1 oder 2 steht.
 25

4. Verfahren zur Herstellung von 5-Amino-1-pyridyl-
 pyrazolen der Formel (I),



35

Le A 23 743

in welcher

5

R^1 für Wasserstoff oder für Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht,

10

R^2 für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Halogen oder für den Rest $-C-R^5$ steht, wobei

$$\begin{array}{c} || \\ O \end{array}$$

15

R^5 für Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aryl, für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, für gegebenenfalls substituiertes Arylthio, für Alkylamino, Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Arylamino steht,

20

25

R^3 für Wasserstoff, für einen Rest $-C-R^6$ oder für einen Rest $-S(O)_n-R^7$ steht,

$$\begin{array}{c} X \\ || \end{array}$$

30

R^4 für Wasserstoff, für Alkyl, für einen Rest

35

$$\begin{array}{c} X \\ || \end{array}$$

$-C-R^6$ oder für einen Rest $-S(O)_n-R^7$ steht und für den Fall, daß R^3 für einen $-SO_2-R^7$ -Rest steht auch für in salzartig gebundenen anorganisches oder organisches Kation steht,

5 R⁶ für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl,
Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, für
gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für
gegebenenfalls substituiertes Aryl, für Alk-
oxy, Alkylthio, für gegebenenfalls substitu-
iertes Aryloxy, fürgegebenenfalls substituier-
tes Arylthio, für Alkylamino, Dialkylamino
oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl-
amino steht,

15 X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,

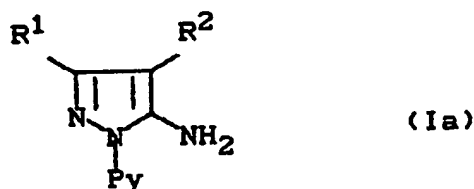
20 R⁷ für Alkyl, Halogenalkyl oder für gegebenen-
falls substituiertes Aryl steht und

Py für substituiertes C-verknüpftes Pyridyl
steht,

25 dadurch gekennzeichnet, daß man

a) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyra-
zol-Derivate der Formel (Ia),

30



35

in welcher

5 R^1 , R^2 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

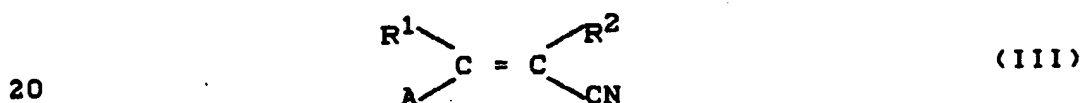
erhält, wenn man Pyridylhydrazine der Formel
10 (II),



in welcher

15 Py die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Acrylnitril-Derivaten der Formel (III),



in welcher

25 R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben und

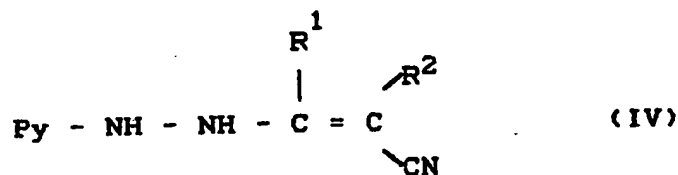
A für Halogen, Hydroxy, Alkoxy oder
Dialkylamino steht,

30

zunächst in einer 1. Stufe gegebenenfalls in
Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gege-
benenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfs-
mittels umgesetzt zu den Pyridylhydrazin-Deri-
vaten der Formel (IV),
35

15

5



10

in welcher

R^1 , R^2 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

15

und diese in einer 2. Stufe, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels cyclisiert,

20

oder daß man

- b) die erfindungsgemäßen
5-Amino-1-pyridyl-pyrazol- Derivate der Formel
(Ib),

25



30

in welcher

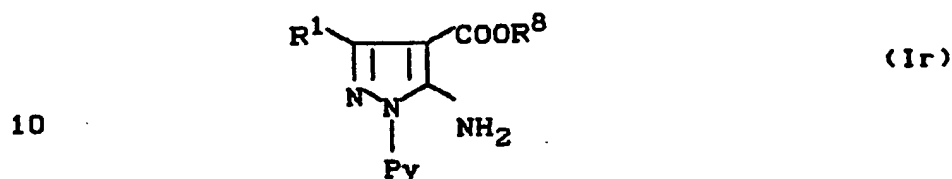
35

R^1 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

16 07-05-83

3520330

5 erhält, wenn man 4-Alkoxy-carbonyl-5-amino--
pyrazole der Formel (Ir)

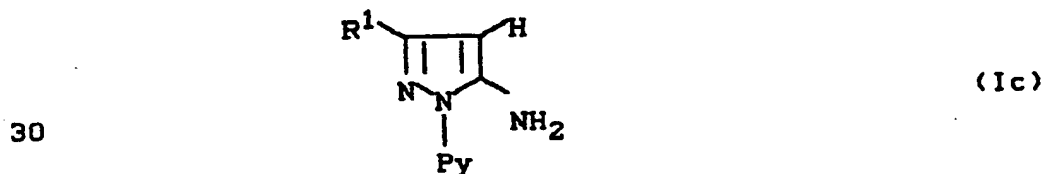


in welcher

15 R¹, R⁸ und Py die oben angegebene Bedeutung
haben,

20 an der Estergruppe in 4-Position des Pyrazol-
ringes gegebenenfalls in Gegenwart eines
Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in
Gegenwart eines Katalysators, verseift,
oder daß man

25 c) die erfindungsgemäßen
5-Amino-1-pyridyl-pyrazol- Derivate der Formel
(Ic),



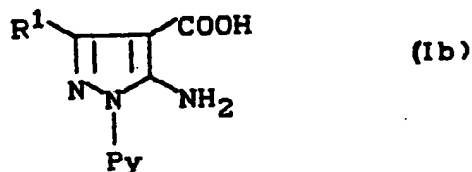
in welcher

35 R¹ und Py die oben angegebene Bedeutung
haben,

5

erhält, wenn man 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ib),

10



in welcher

15

R^1 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

20

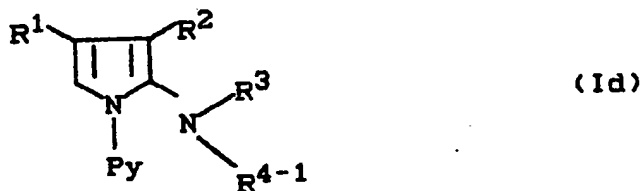
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, decarboxyliert,

oder daß man

25

d) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (Id),

30



in welcher

35

R^{4-1} für Alkyl, für in n Rest $-C-R^6$ oder für einen Rest $-S(O)_n-R^7$ steht und

07-05-85

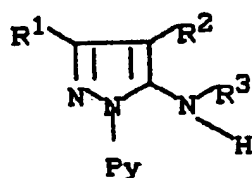
3520330

- 101 -

5 R^1 , R^2 , R^3 , R^6 , R^7 , X und n die oben angegebene Bedeutung haben,

erhält, wenn man 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (Is)

10



(Is)

15

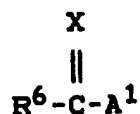
in welcher

R^1 , R^2 , R^3 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

20

(d- α) mit Verbindungen der Formel (V),

25

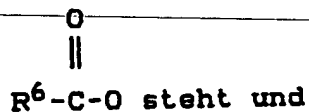


(V)

in welcher

A^1 für Halogen oder für einen Rest

30



R^6 -C-O steht und

35

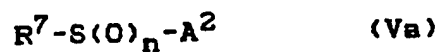
R^6 und X die oben angegebene Bedeutung haben, oder

07.10.73

3520330

13
- 102 -

5 (d-β) mit Verbindungen der Formel (Va),



in welcher

10

A^2 für Halogen steht und

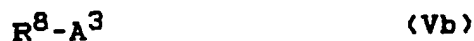
R^7 und n die oben angegebene Bedeutung haben,

15

oder

(d-γ) mit Verbindungen der Formel (Vb),

20



in welcher

R^8 für Alkyl steht und

25

A^3 für Halogen, p-Toluolsulfonyloxy oder Alkoxysulfonyloxy steht,

30

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt,

oder daß man

35

e) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-1-Derivate der Formel (Ie),

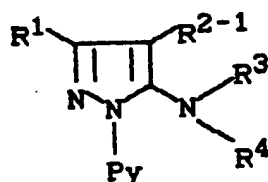
07-05-88

3520330

20

- 103 -

5



(Ie)

10

in welcher

R²⁻¹ für Halogen, Nitro, Nitroso, Formyl, Alkanoyl oder Aroyl steht und

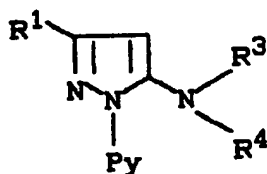
15

R¹, R³, R⁴ und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

20

erhält, wenn man 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (It),

25



(It)

in welcher

30

R¹, R³, R⁴ und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

35

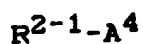
07.06.68

21
- 104 -

3520330

5

mit elektrophilen Agenzien der Formel (VI),



(VI)

in welcher

10

A^4 für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe steht und

R^{2-1} die oben angegebene Bedeutung hat,

15

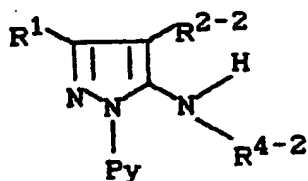
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oder Reaktionshilfsmittels in 4-Stellung substituiert,

20

oder daß man

f) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (If)

25



(If)

30

in welcher

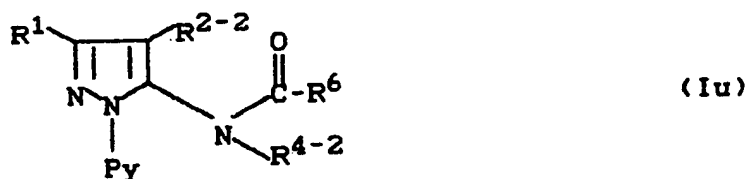
R^{2-2} für Halogen, Nitro oder Nitroso steht,

R^{4-2} für Wasserstoff oder Alkyl steht und

35

5 R^1 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

erhält, wenn man 5-Acylamino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (Iu)



15

in welcher

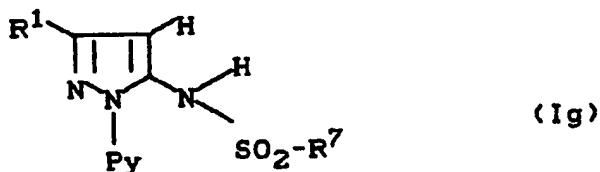
20 R^1 , R^{2-2} , R^{4-2} , R^6 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators an der Aminogruppe in 5-Position des Pyrazolringes deacyliert,

25

oder daß man

30 g) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ig)



35

5

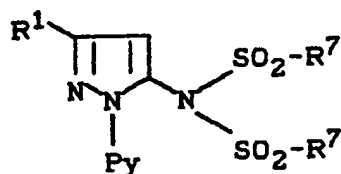
in welcher

R^1 , R^7 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

10

erhält, wenn man 5-Bis-sulfonyl-amino-pyrazole der Formel (Iv)

15



(Iv)

in welcher

20

R^1 , R^7 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

25

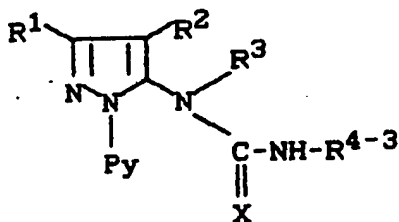
mit Basen gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels spaltet,

oder daß man

30

h) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ih)

35



(Ih)

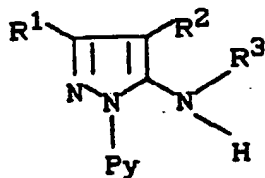
5 in welcher

R^{4-3} für Alkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht und

10 R^1 , R^2 , R^3 , X und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

erhält, wenn man 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (Is),

15



(Is)

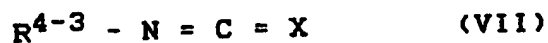
20

in welcher

R^1 , R^2 , R^3 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

25

mit Iso(thio)cyanaten der Formel (VII),



30

in welcher

R^{4-3} und X die oben angegebene Bedeutung haben,

35

07.06.85

25

3520330

- 108 -

5

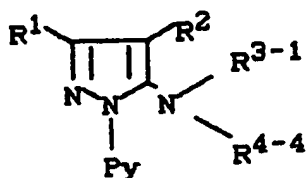
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungs-
mittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Säurebindemittels umgesetzt,

10

oder daß man

- i) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (II),

15



(II)

in welcher

20

R⁴⁻⁴ für Alkyl steht,

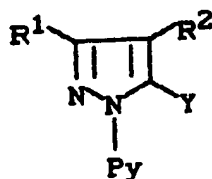
R³⁻¹ für Wasserstoff oder Alkyl steht und

25

R¹, R² und Py die oben angegebene Bedeutung
haben,

erhält, wenn man 5-Halogen-pyrazole der Formel
(VIII),

30



(VIII)

35

in welcher

07.05.85

26

3520330

- 109 -

5 Y für Halogen steht und

R¹, R² und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

10 mit Aminen der Formel (IX),



15 in welcher

R⁴-4 für Alkyl steht und

R³-1 für Wasserstoff oder Alkyl steht,

20

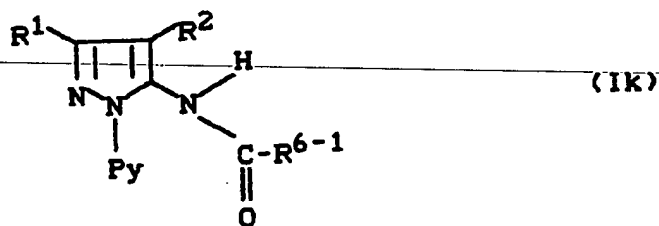
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt,

25

oder daß man

k) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ik),

30



35

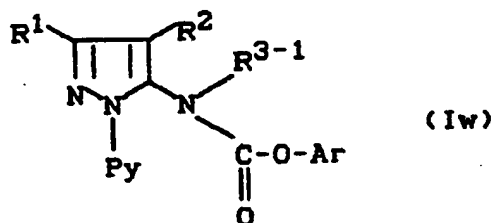
5 in welcher

10 R^{6-1} für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenenfalls
substituiertes Aryloxy, für gegebenen-
falls substituiertes Arylthio, für Alkyl-
amino, Dialkylamino oder für gegebenen-
falls substituiertes Arylamino steht,
und

15 R^1 , R^2 und Py die oben angegebene Bedeutung
haben,

erhält, wenn man (Bis)Carbamate der Formel
(Iw),

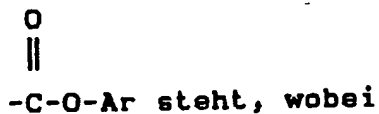
20



25

in welcher

30 R^{3-1} für Wasserstoff oder für einen Rest



35

Ar für gegebenenfalls substituiertes Aryl
steht und

5 R^1 , R^2 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Verbindungen der Formel (X),

10 $R^{6-1} - H$ (X)

in welcher

R^{6-1} die oben angegebene Bedeutung hat,

15

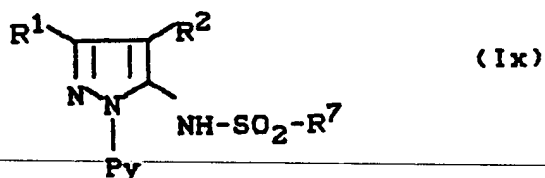
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines basischen Katalysators umgesetzt, oder daß man

20

1) Salze von erfindungsgemäßen 5-Sulfonamido-pyrazol-Derivaten der Formel (Ix) erhält,

wenn man 5-Sulfonamido-pyrazole der Formel (Ix),

25



in welcher

35

R^1 , R^2 , R^7 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

07.05.55

28

3520330

- 112 -

5

entweder mit Salzen der Formel (XI),



10

in welcher

M^{\oplus} für ein Äquivalent eines anorganischen oder organischen Kations steht und

15

G^{\ominus} für ein Äquivalent eines geeigneten Gegenions steht,

20

oder mit primären, sekundären oder tertiären Aminen gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittel am Stickstoff der Sulfonamidgruppe ein Salz bildet.

5. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 4.

25

6. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man ein 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, auf Unkräuter und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

30

7. Verwendung von 5-Amino-1-pyridyl-pyrazolen der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, zur Bekämpfung von Unkräutern.

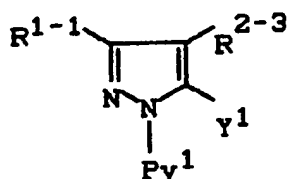
35

- 5 8. Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln,
dadurch gekennzeichnet, daß man 5-Amino-1-pyridyl-
pyrazole der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis
4 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven
Mitteln vermischt.

10

9. 5-Halogenpyrazole der Formel (VIIIa),

15



(VIIIa)

in welcher

20

R^{1-1} für Wasserstoff oder für Alkyl mit 1 bis
12 Kohlenstoffatomen steht,

R^{2-3} für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Halogen oder
für einen Rest $-C-R^5$ steht, wobei

25



30

R^5 für Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkenyl,
Alkynyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkyl-
thioalkyl, für gegebenenfalls substituiertes
Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes
Aryl, für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenen-
falls substituiertes Aryloxy, für gegebenen-
falls substituiertes Arylthio, für Alkylamino,
Dialkylamino oder für gegebenenfalls substitu-
iertes Arylamino steht,

35

07.05.15

31

3520330

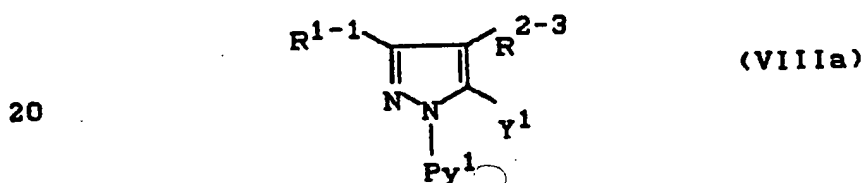
- 114 -

5 γ^1 für Halogen steht und

Py^1 für substituiertes C-verknüpftes Pyridyl
steht,

10 wobei jedoch für den Fall, daß gleichzeitig R^{1-1}
für Methyl, R^{2-3} für Wasserstoff und γ^1 für Chlor
steht, Py^1 nicht für den 5-Nitro-2-pyridyl-Rest
steht.

15 10. Verfahren zur Herstellung von 5-Halogenpyrazolen der
Formel (VIIIa),



in welcher

25 R^{1-1} für Wasserstoff oder für Alkyl mit 1 bis
12 Kohlenstoffatomen steht,

R^{2-3} für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Halogen oder
für einen Rest $-\text{C}-\text{R}^5$ steht, wobei

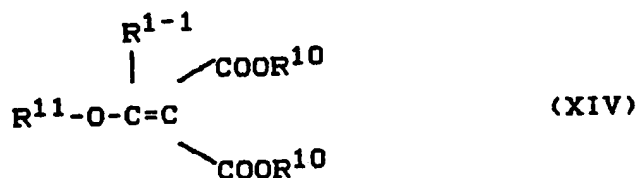
30



35

- 5 R^5 für Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkenyl,
Alkinyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkyl-
thioalkyl, für gegebenenfalls substituiertes
Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes
Aryl, für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenen-
10 falls substituiertes Aryloxy, für gegebenen-
falls substituiertes Arylthio, für Alkylamino,
Dialkylamino oder für gegebenenfalls substitu-
iertes Arylamino steht,
- 15 Y^1 für Halogen steht und
- Py^1 für substituiertes C-verknüpftes Pyridyl
steht,
- 20 wobei jedoch für den Fall, daß gleichzeitig R^{1-1}
für Methyl, R^{2-3} für Wasserstoff und Y^1 für Chlor
steht, Py^1 nicht für den 5-Nitro-2-pyridyl-Rest
steht, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkoxymethy-
len-malonester der Formel (XIV),

25



30

in welcher

R^{1-1} die oben angegebene Bedeutung hat und

35

R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander jeweils für
Alkyl, insbesondere für Methyl oder Ethyl stehen,

33

07.05.19

07-05-85

3520330

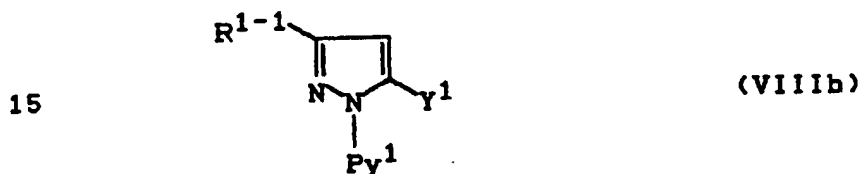
34

- 117 -

5 in welcher

R^{1-1} und Py^1 die oben angegebene Bedeutung haben,

10 und diese in einer 3. Stufe mit Halogenierungsmitteln, umgesetzt, und gegebenenfalls in einer 4. Stufe die so erhältlichen 5-Halogen-pyrazole der Formel (VIIIb),



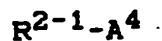
in welcher

20

R^{1-1} , Y^1 und Py^1 die oben angegebene Bedeutung haben,

mit elektrophilen Agenzien der Formel (VI)

25



(VI)

in welcher

30

R^{2-1} für Halogen, Nitroso, Nitro, Formyl, Alkanoyl oder Aroyl steht und

35

07.05.88

35

3520330

- 118 -

5 A⁴ für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe
steht,

 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmit-
tels, und gegebenenfalls in Gegenwart eines
10 Katalysators oder Reaktionshilfsmittels, in
4-Stellung substituiert.

15

20

25

30

35

36

3520330

5 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Konzernverwaltung RP
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk

KM/li-c

Ib

31. MAI 1985

10

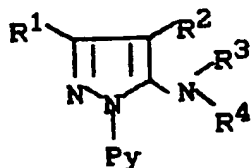
5-Amino-1-pyridyl-pyrazole

Die Erfindung betrifft neue 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole,
15 mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre
Verwendung als Herbizide.

Es ist bereits bekannt, daß bestimmte 5-Amino-1-aryl-
pyrazole, wie beispielsweise das 4-Cyano-5-propion-
20 amido-1-(2,3,4-trichlorphenyl)-pyrazol, herbizide, ins-
besondere auch selektiv-herbizide Eigenschaften besitzen
(vergl. z.B. DE-OS 32 26 513).

Deren herbizide Wirkung gegenüber Schadpflanzen ist
25 jedoch ebenso wie ihre Verträglichkeit gegenüber wich-
tigen Kulturpflanzen nicht immer in allen Anwendungs-
bereichen völlig zufriedenstellend.

Es wurden neue 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der allge-
30 meinen Formel (I),



(I)

35

07-05-55

37
- 2 -

3520330

5 in welcher

R^1 für Wasserstoff oder für Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht,

10 R^2 für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Halogen oder für einen Rest $-C-R^5$ steht, wobei

$$\begin{array}{c} \parallel \\ O \end{array}$$

15 R^5 für Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aryl, für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenenfalls substituiertes Aryloxy,

20 für gegebenenfalls substituiertes Arylthio, für Alkylamino, Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Arylamino steht,

25 R^3 für Wasserstoff, für einen Rest $-C-R^6$ oder für einen Rest $-S(O)_n-R^7$, steht,

$$\begin{array}{c} X \\ \parallel \end{array}$$

30 R^4 für Wasserstoff, für Alkyl, für einen Rest $-C-R^6$ oder für einen Rest $-S(O)_n-R^7$ steht, und für den Fall, daß R^3 für einen $-SO_2-R^7$ -Rest steht auch für

35 in salzartig gebunden s anorganisch s oder organisches Kation steht,

$$\begin{array}{c} X \\ \parallel \end{array}$$

5 R^6 für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halo-
genalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, für gege-
benenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegeben-
enfalls substituiertes Aryl, für Alkoxy, Alkylthio,
10 für gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, für ge-
gebenenfalls substituiertes Arylthio, für Alkyl-
amino, Dialkylamino oder für gegebenenfalls sub-
stituiertes Arylamino steht,

15 X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

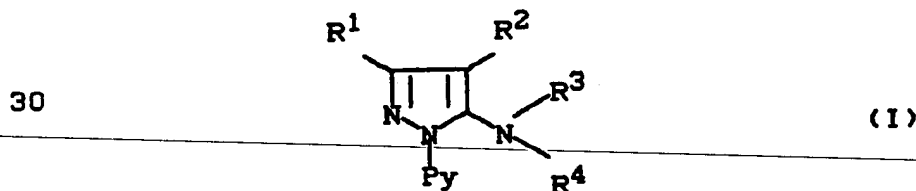
n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,

20 R^7 für Alkyl, Halogenalkyl oder für gegebenenfalls
substituiertes Aryl steht und

Py für substituiertes C-verknüpftes Pyridyl steht,

gefunden.

25 Weiterhin wurde gefunden, daß sich die neuen 5-Amino-
1-pyridyl-pyrazole der allgemeinen Formel (I),



35 in welcher

5 R¹ für Wasserstoff oder für Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht,

R² für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Halogen oder für
10 den Rest $-C-R^5$ steht, wobei
||
O

R⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl,
15 Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, für gegeben
enenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegeben
enenfalls substituiertes Aryl, für Alkoxy, Alkylthio,
für gegebenenenfalls substituiertes Aryloxy,
für gegebenenenfalls substituiertes Arylthio, für
20 Alkylamino, Dialkylamino oder für gegebenenenfalls
substituiertes Arylamino steht,

R³ für Wasserstoff, für einen Rest $-C-R^6$ oder für
25 einen Rest $-S(O)_n-R^7$ steht,
||
X

R⁴ für Wasserstoff, für Alkyl, für einen Rest $-C-R^6$
30 oder für einen Rest $-S(O)_n-R^7$ steht und für den
Fall, daß R³ für einen $-SO_2-R^7$ -Rest steht auch für
ein salzartig gebundenes anorganisches oder organ
nisches Kation steht,

35

5 R⁶ für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halogen-
alkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, für gegebenen-
falls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls
substituiertes Aryl, für Alkoxy, Alkylthio, für ge-
gebenenfalls substituiertes Aryloxy, für gegeben-
10 enfalls substituiertes Arylthio, für Alkylamino,
Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes
Arylamino steht,

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,
15

n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,

R⁷ für Alkyl, Halogenalkyl oder für gegebenenfalls
substituiertes Aryl steht und
20

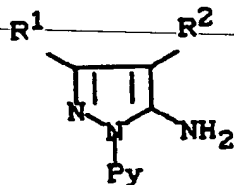
Py für substituiertes C-verknüpftes Pyridyl steht,

nach folgenden Verfahren herstellen lassen:

25 Man erhält

a) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-
Derivate der Formel (Ia),

30



(Ia)

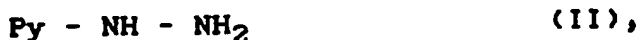
35

in welcher

07.05.55

3520330

5 R^1 , R^2 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,
wenn man Pyridylhydrazine der Formel (II),



10

in welcher

Py die oben angegebene Bedeutung hat,

15 mit Acrylnitril-Derivaten der Formel (III),



20

in welcher

R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben und

25

A für Halogen, Hydroxy, Alkoxy oder Dialkylamino
steht,

30

zunächst in einer 1. Stufe gegebenenfalls in
Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gege-
benenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels
umsetzt zu den Pyridylhydrazin-Derivaten der Formel
(IV),

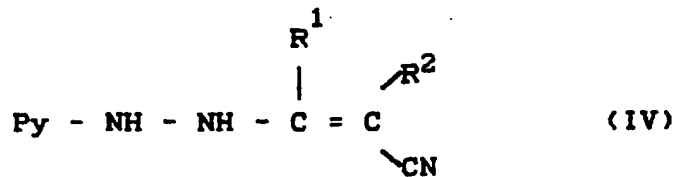
35

07-05-85

- 42

3520330

5



10

in welcher

R^1 , R^2 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

15

und diese in einer 2. Stufe, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels cyclisiert,

20

oder man erhält

b) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ib),

25



30

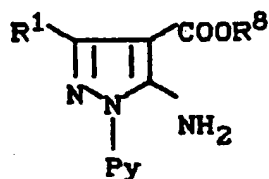
in welcher

R^1 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

35

wenn man 4-Alkoxy-carbonyl-5-amino-pyrazol der Formel (Ic)

5



(Ir)

10

in welcher

R^1 , R^8 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

15

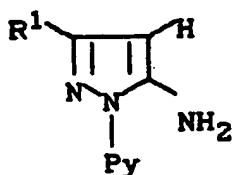
an der Estergruppe in 4-Position des Pyrazolringes
in allgemein üblicher Art und Weise, gegebenenfalls
in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenen-
falls in Gegenwart eines Katalysators, verseift,

20

oder man erhält

c) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-
Derivate der Formel (Ic),

25



(Ic)

30

in welcher

R^1 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

35

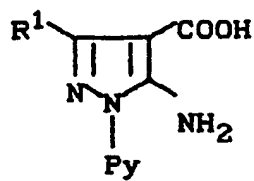
wenn man 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivat der
Formel (Ib),

07.08.85

44
- 7 -

3520330

5



(Ib)

10

in welcher

R^1 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

15

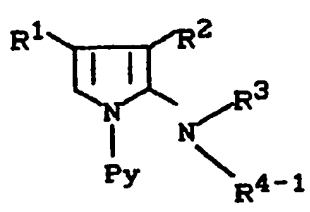
in allgemein üblicher Weise, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, decarboxyliert,

20

oder man erhält

d) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (Id),

25



(Id)

30

in welcher

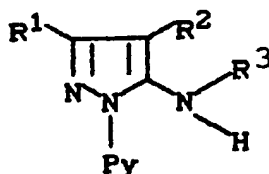
35

R^{4-1} für Alkyl, für in n Rest $\begin{matrix} X \\ || \\ -C-R^6 \end{matrix}$ oder für einen Rest $-S(O)_n-R^7$ steht und

5 R^1 , R^2 , R^3 , R^6 , R^7 , X und n die oben angegebene Bedeutung haben,

wenn man 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel
(Is)

10



(Is)

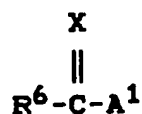
15

in welcher

R^1 , R^2 , R^3 und Py die oben angegebene Bedeutung
20 haben,

(d- α) mit Verbindungen der Formel (V),

25



(V)

in welcher

30

A^1 für Halogen oder für einen Rest $R^6-C(=O)-O-$
steht und

35

R^6 und X die oben angegebene Bedeutung haben,
oder

07-05-85

46

3520330

5 (d-β) mit Verbindungen der Formel (Va),



in welcher

10

A^2 für Halogen steht und

R^7 und n die oben angegebene Bedeutung haben,

15

oder

(d-γ) mit Verbindungen der Formel (Vb),



20

in welcher

R^8 für Alkyl steht und

25

A^3 für Halogen, p-Toluolsulfonyloxy oder Alkoxysulfonyloxy steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungs-
mittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Säurebindemittels umgesetzt,

30

oder man erhält

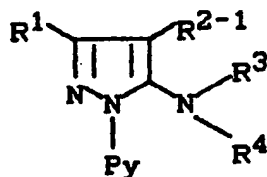
35 e) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-
Derivat der Formel (Ie),

07-05-35

47

3520330

5



(Ie)

10

in welcher

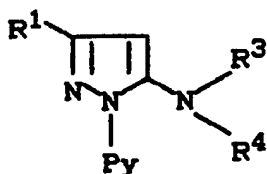
R²⁻¹ für Halogen, Nitro, Nitroso, Formyl, Alkanoyl oder Aroyl steht und

15

R¹, R³, R⁴ und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

20

wenn man 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (It),



(It)

25

in welcher

30

R¹, R³, R⁴ und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

mit elektrophilen Agenzien der Formel (VI),

35

R^{2-1-A4}

(VI)

in welcher

5 A⁴ für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe steht und

R²⁻¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

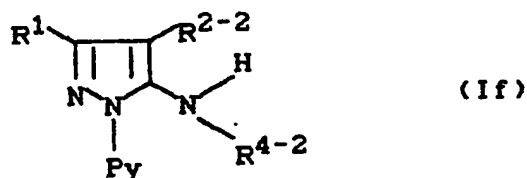
10 oder mit anderen üblichen elektrophilen Agenzien gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oder Reaktionshilfsmittels in 4-Stellung substituiert,

15

oder man erhält

f) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (If)

20



25

in welcher

R²⁻² für Halogen, Nitro oder Nitroso steht,

30

~~R⁴⁻² für Wasserstoff oder Alkyl steht und~~

R¹ und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

35

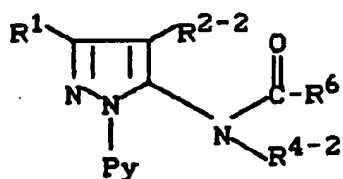
wenn man 5-Acylamin-1-pyridyl-pyrazole der Formel (Iu)

07-06-13

49

3520330

5



(Iu)

10

in welcher

R^1 , R^{2-2} , R^{4-2} , R^6 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

15

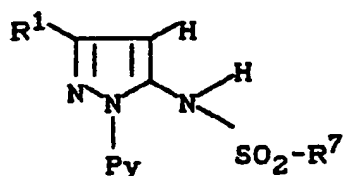
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators an der Aminogruppe in 5-Position des Pyrazolringes deacyliert,

20

oder man erhält

g) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ig)

25



(Ig)

30

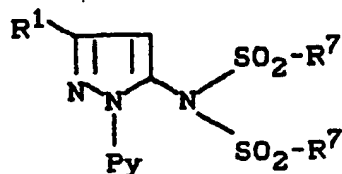
in welcher

R^1 , R^7 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

35

wenn man 5-Bis-sulfonyl-amino-pyrazole der Formel (Iv)

5



(Iv)

10

in welcher

R^1 , R^7 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

15

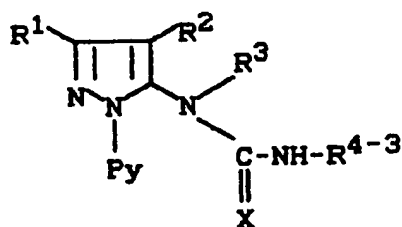
mit Basen gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels spaltet,

oder man erhält

20 h)

die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ih)

25



(Ih)

30

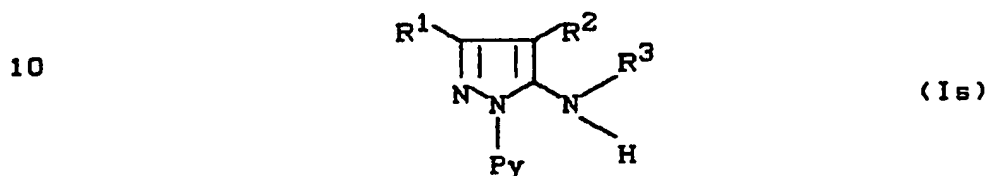
in welcher

R^{4-3} für Alkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht und

35

R^1 , R^2 , R^3 , X und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

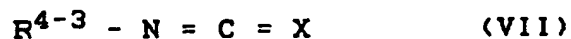
5 wenn man 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel
(Is),



15 in welcher

R¹, R², R³ und Py die oben angegebene Bedeutung
haben,

20 mit Iso(thio)cyanaten der Formel (VII),



in welcher

25 R⁴⁻³ und X die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittel-
tels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säure-
bindemittels umgesetzt,

30 oder man erhält

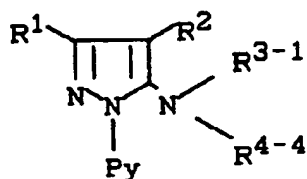
i) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-
35 Derivate der Formel (Ii),

52
- 1 -

07-06-85

3520330

5



(ii)

10

in welcher

R⁴⁻⁴ für Alkyl steht,

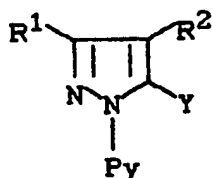
15

R³⁻¹ für Wasserstoff oder Alkyl steht und

R¹, R² und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

20

wenn man 5-Halogen-pyrazole der Formel (VIII),



(VIII)

25

in welcher

30

Y für Halogen steht und

R¹, R² und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

35

5 mit Aminen der Formel (IX),



10 in welcher

$\text{R}^4\text{-4}$ für Alkyl steht und

$\text{R}^3\text{-1}$ für Wasserstoff oder Alkyl steht,

15

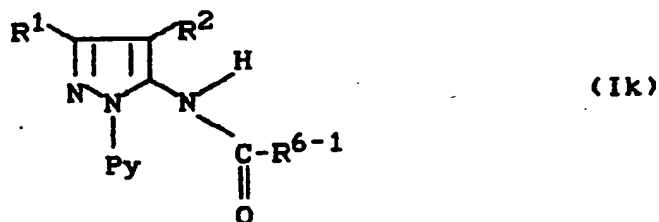
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungs-
mittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Säurebindemittels umgesetzt,

20

oder man erhält

k) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-
Derivate der Formel (Ik),

25



30

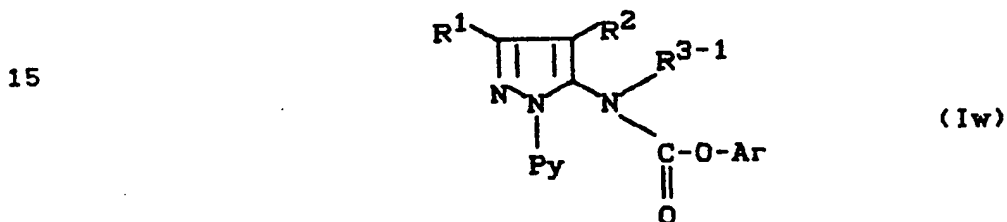
in welcher

35

$\text{R}^6\text{-1}$ für Alkoxy, Alkylthio, für gegeben nfalls sub-
stituiertes Aryloxy, für gegeben nfalls sub-

5 stituiertes Arylthio, für Alkylamino, Di-
alkylamino oder für gegebenenfalls substi-
tuiertes Arylamino steht, und

10 R^1 , R^2 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,
wenn man (Bis)Carbamate der Formel (Iw),



20 in welcher

25 R^{3-1} für Wasserstoff oder für einen Rest $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{-C-O-Ar} \end{array}$
steht, wobei

Ar für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht
und

30 R^1 , R^2 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Verbindungen der Formel (X),

35 $R^{6-1} - H$ (X)

in welcher

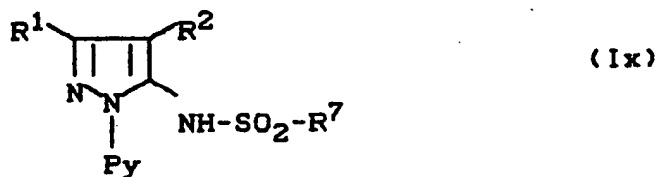
5 R^{6-1} die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungs-
mittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines basi-
schen Katalysators umgesetzt,

10 oder man erhält

1) Salze von erfindungsgemäßen 5-Sulfonamido-pyrazol-Derivaten der Formel (Ix),

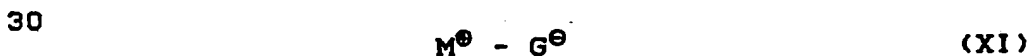
15 wenn man 5-Sulfonamido-pyrazole der Formel (Ix),



in welcher

25 R^1 , R^2 , R^7 und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

entweder mit Salzen der Formel (XI),



in welcher

35 M für ein Äquivalent eines anorganischen oder organischen Kations steht und

G^{\ominus} für ein Äquivalent eines geeigneten Gegenions steht,

5 oder mit primären, sekundären oder tertiären Aminen
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels
am Stickstoff der Sulfonamidgruppe ein Salz bildet.

Schließlich wurde gefunden, daß die neuen 5-Amino-1-pyri-
10 dyl-pyrazole der allgemeinen Formel (I) herbizide, insbe-
sondere auch selektiv-herbizide Eigenschaften besitzen.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen 5-Amino-
1-pyridyl-pyrazole der allgemeinen Formel (I) neben einer
15 deutlich verbesserten allgemein-herbiziden Wirksamkeit
gegenüber Schadpflanzen auch eine erheblich verbesserte
Verträglichkeit gegenüber wichtigen Kulturpflanzen als die
aus dem Stand der Technik bekannten 5-Amino-1-aryl-pyra-
zole, wie beispielsweise das 4-Cyano-5-propionamido-1-
20 (2,3,4-trichlorphenyl)-pyrazol, welche chemisch und wir-
kungsgemäß naheliegende Verbindungen sind.

Die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole sind
durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugt sind
25 Verbindungen der Formel (I), bei welchen

R¹ für Wasserstoff oder für geradkettiges oder ver-
zweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht,

30 R² für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Fluor, Chlor, Brom,
Iod oder für einen Rest -C-R⁵ steht, wobei
||
O

35

5 R^5 für Wasserstoff, Hydroxy, geradkettiges oder ver-
 zweigtes Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, für
 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl, Al-
 kinyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkoxy, Alkyl-
 thio, Alkylamino, Dialkylamino oder Halogenalkyl
 10 mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen in den ein-
 zelnen Alkylteilen und im Fall des Halogenalkyl mit
 bis zu 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen
 steht, außerdem für gegebenenfalls einfach oder
 mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen,
 15 C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl substituiertes
 Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, sowie für
 jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach,
 gleich oder verschieden substituiertes Phenyl,
 Phenoxy, Phenylthio oder Phenylamino steht, wobei
 20 als Phenylsubstituenten jeweils in Frage kommen:
 Halogen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes
 Alkyl, Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen
 und Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und
 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,

25 R^3 für Wasserstoff, für einen Rest $-C-R^6$

||

X

oder für einen Rest $-S(O)_n-R^7$ steht,

30

R^4 für Wasserstoff, für einen Rest $-C-R^6$ oder für

||

X

in n R st $-S(O)_n-R^7$ st ht, für g radkettiges oder

35

- 5 verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen
steht, oder für den Fall, daß R^3 für einen Rest
-SO₂-R⁷ steht auch für ein salzartig gebundenes
Äquivalent eines Alkali- oder Erdalkali- oder
Übergangsmetallkations oder für ein gegebenenfalls
10 substituiertes Ammoniumion steht, wobei
- R⁶ für Wasserstoff, für geradkettiges oder verzweigtes
Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, für jeweils
geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkin-
15 yl mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, für
jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkoxyalkyl,
Alkylthioalkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino,
Dialkylamino oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis
4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen
20 und im Fall des Halogenalkyl mit bis 9 gleichen
oder verschiedenen Halogenatomen steht, außerdem
für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich
oder verschieden durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder
C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Cycloalkyl mit
25 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, sowie für jeweils
gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder
verschieden substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenyl-
thio oder Phenylamino steht, wobei als Phenylsub-
stituenten jeweils in Frage kommen: Halogen,
30 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl,
Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und
Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1
bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,
- 35 R⁷ für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl
oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoff-

- 5 atomen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder
verschiedenen Halogenatomen oder für gegebenenfalls
einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden
substituiertes Phenyl steht, wobei als
Phenylsubstituenten in Frage kommen: Halogen,
10 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl,
Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und
Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1
bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,
15 x für Sauerstoff oder Schwefel steht,
n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht und
Py für jeweils einfach oder mehrfach, gleich oder
20 verschieden substituiertes 2-Pyridyl, 3-Pyridyl
oder 4-Pyridyl steht, wobei als Substituenten in
Frage kommen: Cyano, Nitro, Halogen, jeweils gerad-
kettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy oder Al-
koxycarbonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen
25 im Alkylteil, jeweils geradkettiges oder verzweig-
tes Halogenalkyl oder Halogenalkoxy mit jeweils 1
bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder
verschiedenen Halogenatomen oder ein Rest
30 $-S(O)_m-R^9$, wobei
R⁹ für Amino, für jeweils geradkettiges oder verzweig-
tes Alkyl, Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis
4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen
oder für Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen
35 und mit 1 bis 9 gleichen der verschiedenen
Halogenatomen steht und
m für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht.

07-05-85

3520330

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I),
5 bei welchen

R¹ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl,
n-, i-, s- oder t-Butyl steht,

10 R² für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Fluor, Chlor,
Brom, Iod oder für einen Rest $\begin{array}{c} -C-R^5 \\ || \\ O \end{array}$ steht, wobei

15 R⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, Methyl, Ethyl, n- oder
i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Undecyl, Vinyl,
Allyl, Propargyl, Butenyl, Methoxymethyl, Ethoxy-
methyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Methylthiomethyl,
20 Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methyl-
amino, Ethylamino, Dimethylamino, Trifluormethyl,
Trichlorethyl, Dichlorfluorethyl, Difluorchlor-
ethyl, Chlormethyl, Iodmethyl, Brommethyl,
Dichlormethyl, 1-Chlorethyl, 2-Chlorethyl,
2-Bromethyl, 2-Chlorpropyl, Heptafluor- n-propyl,
25 für jeweils gegebenenfalls ein- bis vierfach,
gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom,
Methyl oder Trifluormethyl substituiertes Cyclopro-
pyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, für jeweils
gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder
30 verschieden durch Methyl, Methoxy, Chlor oder
Trifluormethyl substituiertes Phenyl, Phenoxy,
Phenylthio oder Phenylamino steht,

35 R³ für Wasserstoff, für einen Rest $\begin{array}{c} -C-R^6 \\ || \\ X \end{array}$ oder für

einen Rest $-S(O)_n-R^7$ steht,

07.05.15

61
- 26 -

3520330

- 5
- X
||
- 10 R^4 für Wasserstoff, für einen Rest $-C-R^6$ oder für einen Rest $-S(O)_n-R^7$ steht, für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht oder für den Fall, daß R^3 für einen Rest $-SO_2-R^7$ steht, auch für ein salzartig gebundenes Äquivalent eines Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Barium-, Kupfer-, Zink-, Mangan-, Zinn-, Eisen-, Cobalt- oder Nickelions steht, oder für ein gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden durch Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl oder Phenyl substituiertes Ammoniumion steht, wobei
- 20 R^6 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Undecyl, Vinyl, Allyl, Propargyl, Butenyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Methylthiomethyl, Methoxy-, Ethoxy-, Methylthio, Ethylthio, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Trifluoromethyl, Trichlorethyl, Dichlorfluorethyl, Difluorchlorethyl, Chlormethyl, Iodmethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, 1-Chlorethyl, 2-Chlorethyl, 2-Bromethyl, 3-Chlorpropyl, Heptafluor-n-propyl, für jeweils gegebenenfalls ein- bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Trifluormethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, für jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden durch Methyl, Methoxy, Chlor oder Trifluormethyl
- 35

07-08-85

62

3520330

- 5 substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio oder Phenylamino steht,
- 10 R⁷ für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl oder für gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden durch Methyl, Methoxy, Chlor oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl steht,
- 15 x für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht und
- 20 Py für jeweils ein- bis vierfach, gleich oder verschieden substituiertes 2-Pyridyl oder 4-Pyridyl steht, wobei als Substituenten in Frage kommen: Cyano, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i-, s- und t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl,
- 25 Trifluormethyl, Trichlormethyl, Dichlorfluormethyl, Difluorchlormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Difluormethyl, Pentafluorethyl, Tetrafluorethyl, Trifluorchlorethyl, Trifluorethyl, Difluordichlorethyl, Trifluordichlorethyl, Pentachlorethyl,
- 30 Trifluormethoxy, Trichlormethoxy, Dichlorfluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Chlormethoxy, Dichlormethoxy, Difluormethoxy, Pentafluorethoxy, Tetrafluorethoxy, Trifluorchlorethoxy, Trifluor-

35

07.08.85

63

3520330

5 ethoxy, Difluordichlorethoxy, Trifluordichlor-
ethoxy, Pentachlorethoxy oder ein Rest $-S(O)_m-R^9$,

wobei

10 R^9 für Amino, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino,
Diethylamino, Fluordichlormethyl, Difluormethyl,
Tetrafluorethyl, Trifluorchlorethyl, Trifluor-
methyl, Methyl oder Ethyl steht und

15 m für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht.

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungs-
beispielen genannten Verbindungen die folgenden 5-
Amino-1-pyridyl-pyrazole der allgemeinen Formel (I)
20 genannt:

25

30

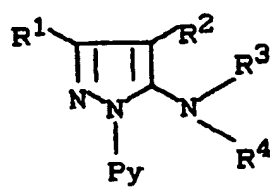
35

07-03-83

64

3520330

5



(I)

10 Tabelle 1:

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Py
15	H	NO ₂	H	H	
20	H	NO ₂	-CO-C ₂ H ₅	H	
	H	Cl	H	H	
25	H	Cl	-CO-C ₂ H ₅	H	
30	H	NO ₂	-CO-C ₂ H ₅	CH ₃	
35	H	NO ₂	H	H	

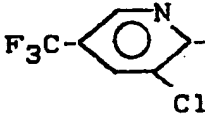
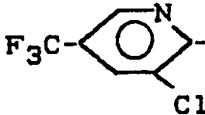
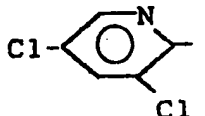
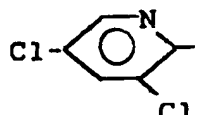
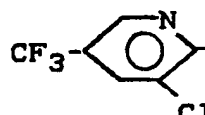
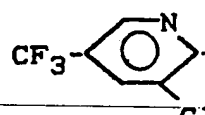
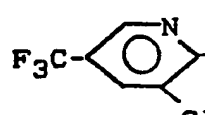
07-05-19

65

3520330

5

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Py
10	H	NO ₂	-CO-C ₂ H ₅	H	
15	H	-CO-OC ₂ H ₅	H	H	
20	H	-CO-OC ₂ H ₅	H	H	
25	H	NO ₂	-CO-CHCl ₂	H	
	H	NO ₂	-CO-CHCl ₂	H	
30	H	NO ₂	-C ₄ H ₉ -n	H	
35	H	NO ₂	H	H	

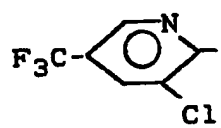
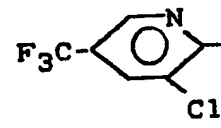
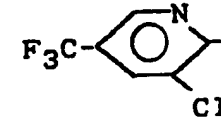

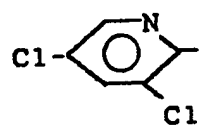
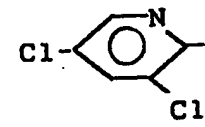
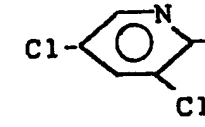
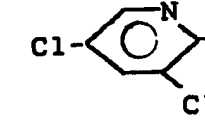
07-05-85

66

3520330

5

Tabelle 1 (Fortsetzung)

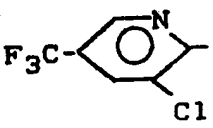
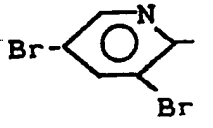
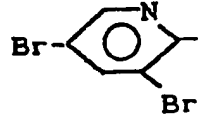
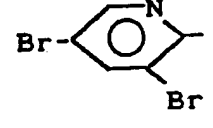
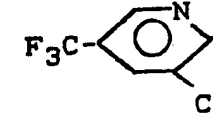
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Py
10	CH ₃	NO ₂	H	H	
15	H	NO ₂	-CO-OCH ₃	H	
20	H	NO ₂	-CO-NH-C ₃ H ₇ -i	H	
	H	NO ₂	-CO-O- 	H	
25	H	NO ₂	-CO-NH-CH ₃	H	
30	H	NO ₂	-SO ₂ -CH ₃	H	
35	H	NO ₂	-SO ₂ -CH ₃	-SO ₂ -CH ₃	

07-08-83

67

3520330

5 Tabelle 1 (Fortsetzung)

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Py
10	H	NO ₂	-CO-C ₂ H ₅	-C ₃ H ₇ -n	
15	H	NO ₂	H	H	
20	H	NO ₂	H	H	
25	CH ₃	-CO-OC ₂ H ₅	H	H	
30	CH ₃	NO ₂	-CO-C ₂ H ₅	H	

35

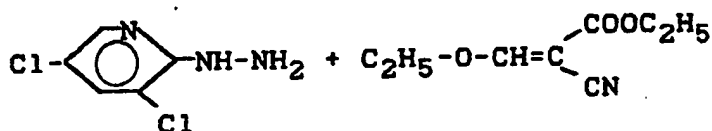
07-05-85

68

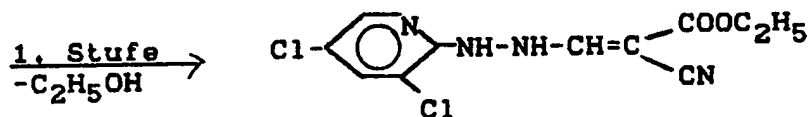
3520330

5 Verwendet man beispielsweise N-(3,5-Dichlorpyrid-2-yl)-hydrazin und Ethoxymethylenmalonsäuremonoethylesternitril als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema darstellen:

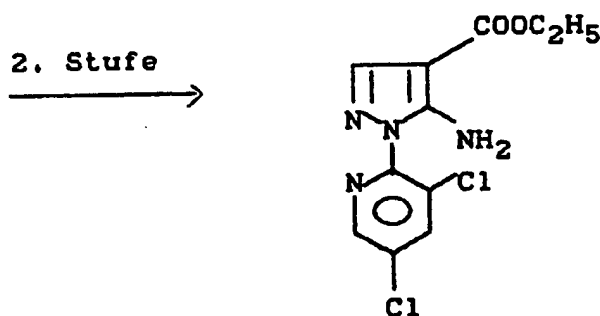
10



15



20



25

Verwendet man beispielsweise 5-Amino-1-(3,5-dichlorpyrid-2-yl)-4-ethoxycarbonyl-pyrazol als Ausgangsstoff, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema darstellen:

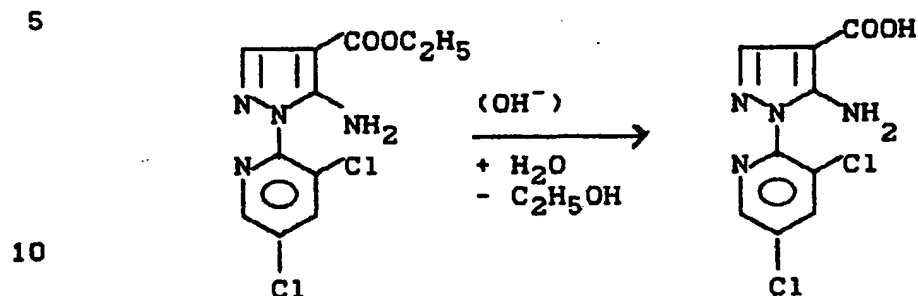
30

35

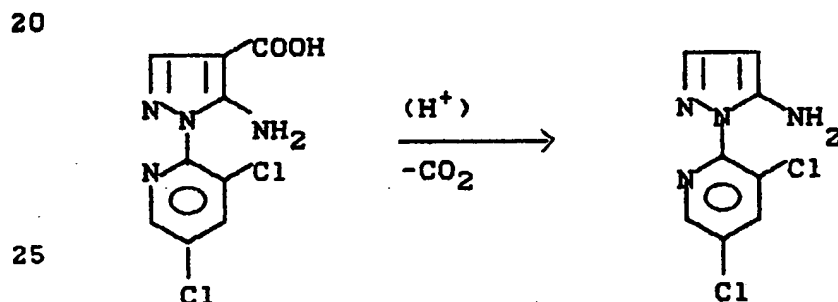
07-06-15

69

3520330



Verwendet man beispielsweise 5-Amino-1-(3,5-dichlor-
 15 pyrid-2-yl)-pyrazol-4-carbonsäure als Ausgangsstoff ,
 so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen
 Verfahrens (c) durch das folgende Formelschema darstel-
 len:



Verwendet man beispielsweise 5-Amino-1-(3,5-
 30 dichloropyrid-2-yl)-pyrazol und Propionylchlorid als
 Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des
 erfindungsgemäßen Verfahrens (d) durch das folgende
 Formelschema darstellen:

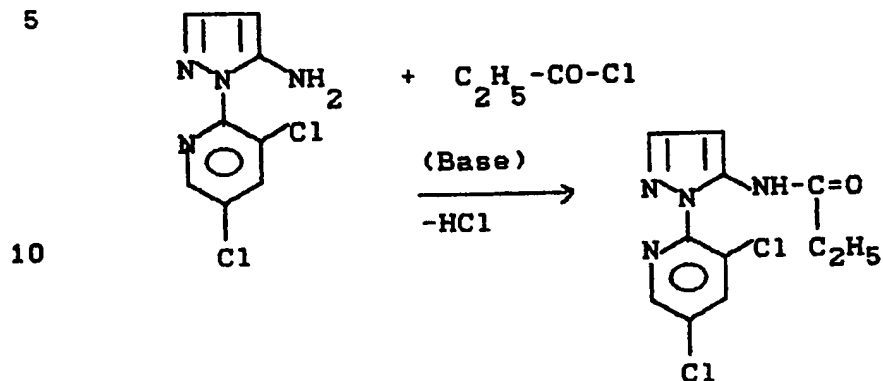
35

70

- 20 -

07.05.85

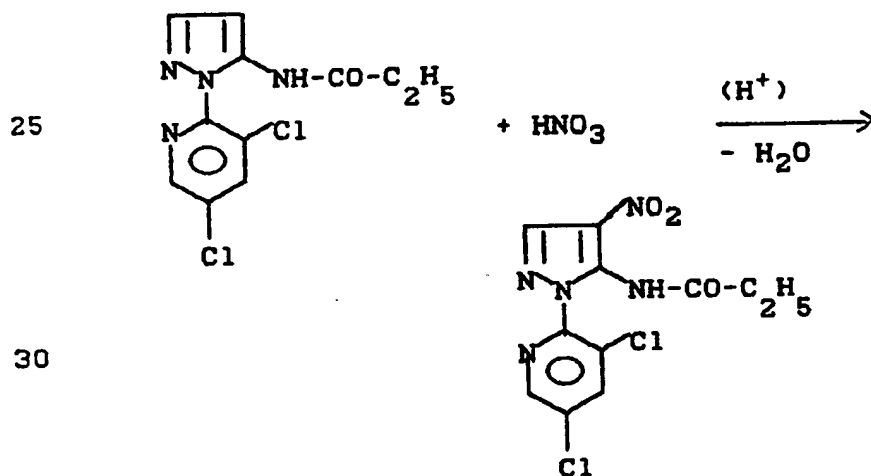
3520330



15

Verwendet man beispielsweise 1-(3,5-Dichlorpyrid-2-yl)-5-propionamido-pyrazol und Salpetersäure als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) durch das folgende Formelschema darstellen:

20



07-05-13

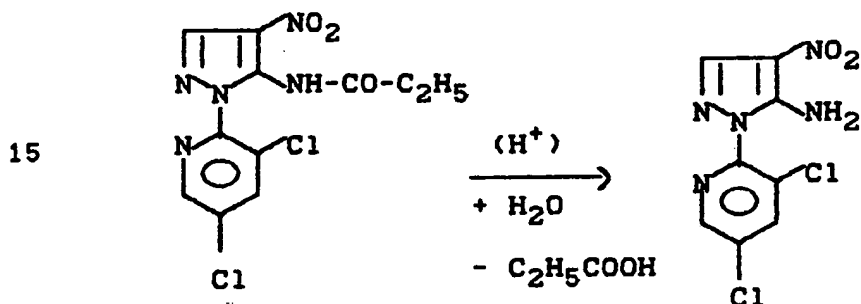
3520330

71

- 80 -

5 Verwendet man beispielsweise 1-(3,5-Dichlor-pyrid-2-yl)-4-nitro-5-propionamido-pyrazol als Ausgangsstoff, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) durch das folgende Formelschema darstellen:

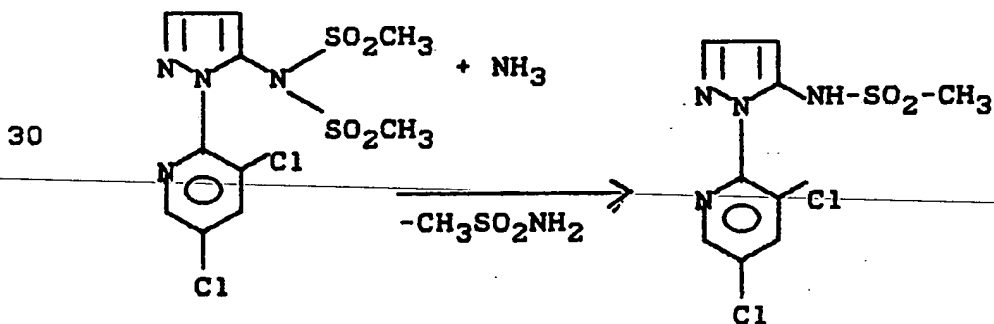
10



20

Verwendet man beispielsweise 5-[N,N-Bis(methansulfon)-amidol]-1-(3,5-dichlorpyrid-2-yl)-pyrazol und Ammoniak als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) durch das folgende

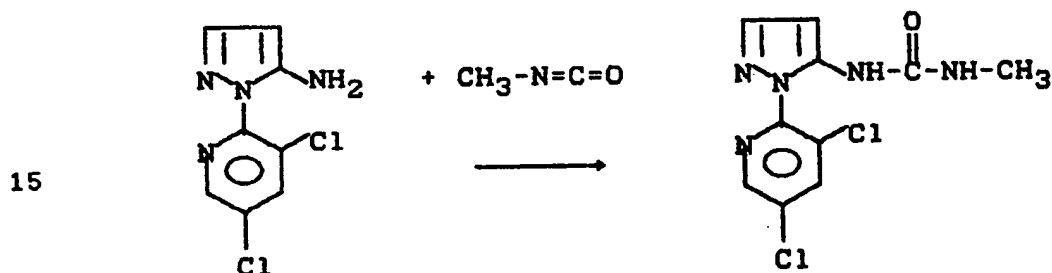
25 Formelschema darstellen:



35

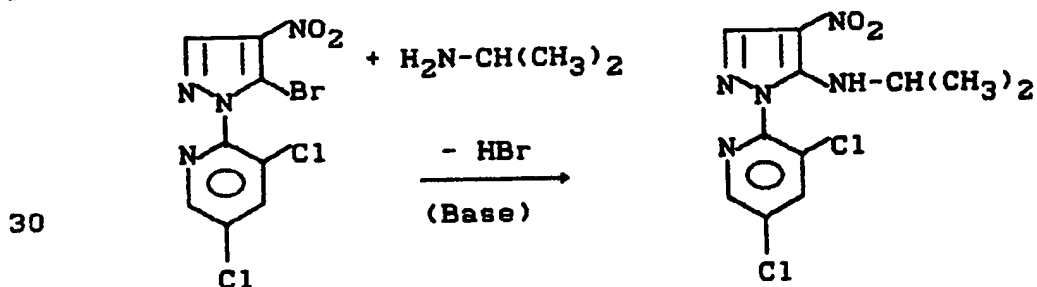
5 Verwendet man beispielsweise 5-Amino-1-(3,5-dichlor-pyrid-2-yl)-pyrazol und Methylisocyanat als Ausgangsstoffe, so lässt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) durch das folgende Formelschema darstellen:

10



20 Verwendet man beispielsweise 5-Brom-4-nitro-1-(3,5-dichlorpyrid-2-yl)-pyrazol und Isopropylamin als Ausgangsstoffe, so lässt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) durch das folgende Formelschema darstellen:

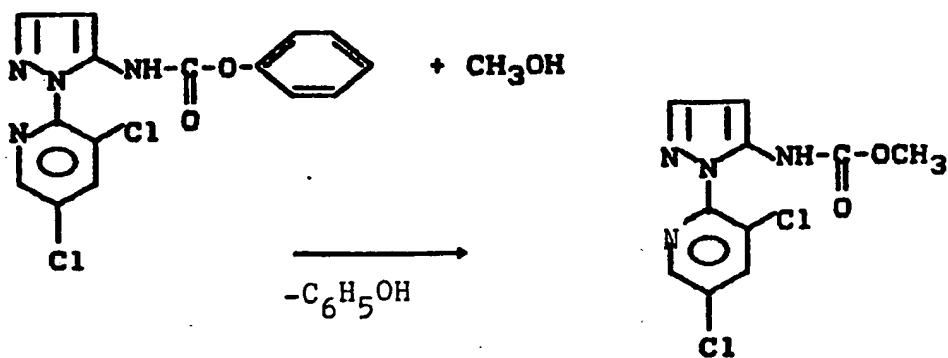
25



35 V rwendet man beispie lsw ise 5-Phenoxycarbonylamino-1-(3,5-dichlorpyrid-2-yl)-pyrazol und M thanol als Ausgangsstoff , so lässt sich das erfindungsgemäß Verfahren (k) durch das folg nde F rm lschema darst ll n:

5

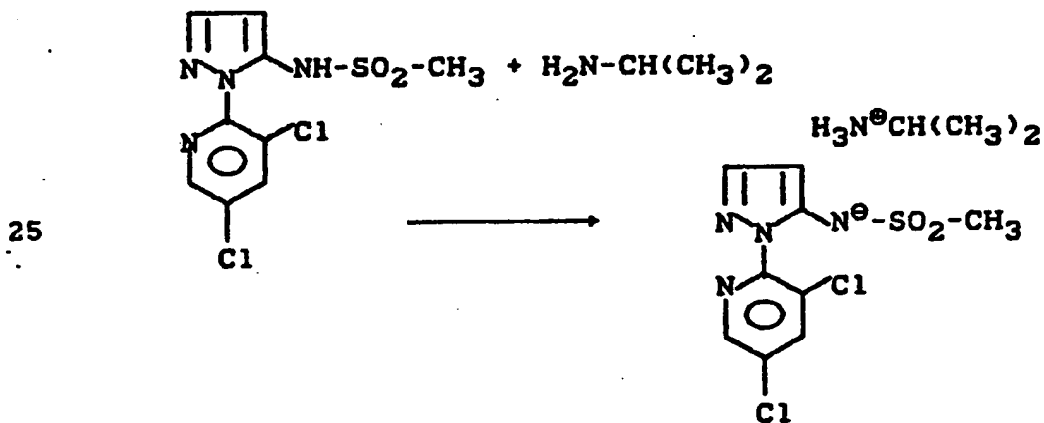
10



15

Verwendet man beispielsweise 1-(3,5-Dichlorpyrid-2-yl)-5-methansulfonamido-pyrazol und Isopropylamin als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (1) durch das folgende Formelschema darstellen:

20



25

30

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten Pyridylhydrazine sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) ist Py vorzugsweise für diejenigen Reste,

35

5 die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diesen Substituenten genannt wurden.

Die Pyridylhydrazine der Formel (II) sind bekannt
10 (vgl. z.B. US-PS 4.127.575; US-PS 3.609.158; DE-OS
25 58 399; J.Chem.Soc.C., 1971, 167-174) oder lassen sich nach prinzipiell bekannten Verfahren in einfacher analoger Weise herstellen, z.B. wenn man Halogenpyridine der Formel (XII),

15

Py - Hal

(XII)

in welcher

20 Py die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen, insbesondere für Fluor, Chlor oder Brom steht,

25 mit Hydrazinhydrat gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Pyridin oder Dioxan bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C umgesetzt, oder wenn man beispielsweise Aminopyridine der Formel (XIII),

30

Py - NH₂

(XIII)

in welcher

35

07-06-85

75

3520330

- 70 -

5 Py die oben angegebene Bedeutung hat,

in bekannter Weise, z.B. mit Natriumnitrit in Gegenwart einer Säure, wie beispielsweise Schwefelsäure, diazotiert und anschließend ebenfalls in bekannter Weise
10 die so erhältlichen Diazoniumsalze beispielsweise mit Zinn-II-chlorid in Gegenwart einer Säure, wie beispielsweise Salzsäure, bei Temperaturen zwischen -20°C und +80°C reduziert.

15 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Acrylnitril-Derivate sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel (III) stehen R^1 und R^2 vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammen-
20 hang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für R^1 und R^2 genannt wurden. A steht vorzugsweise für Chlor, Brom, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy oder Dimethylamino.

25 Die Acrylnitril-Derivate der Formel (III) sind bekannt (vgl. DE-OS 31 29 429, DE-OS 32 06 878, EP 34 945; J.Chem.Soc.D 1255; 1970, Can.J.Chem. 48, 2104-2109 (1970); J.Heterocyclic Chem. 19, 1267-1273 (1982); Can. J.Chem. 51, 1239-1244 (1973)) oder können nach be-
30 kannten Verfahren in einfacher analoger Weise erhalten werden.

Die Halogenpyridine der Formel (XII) und die Aminopyridine der Formel (XIII) sind allgemein in der bekannten
35 Verbindung der organischen Chemie.

07-05-85

3520330

76
- 91 -

5 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
(b) als Ausgangsstoffe benötigten 4-Alkoxycarbonyl-5-
amino-pyrazole sind durch die Formel (Ir) allgemein de-
finiert. In der Formel (Ir) stehen R^1 und Py vorzugs-
weise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang
10 mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der
Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt
wurden. R^8 steht vorzugsweise für geradkettiges oder
verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
insbesondere für Methyl oder Ethyl.

15

Die 4-Alkoxycarbonyl-5-amino-pyrazole der Formel (Ir)
sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit
Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a).

20 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
(c) als Ausgangsstoffe benötigten 5-Amino-1-pyridyl-
pyrazol-Derivate sind durch die Formel (Ib) allgemein
definiert. In dieser Formel (Ib) stehen R^1 und Py vor-
zugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammen-
25 hang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe
der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten
genannt wurden.

Die 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ib)
30 sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit
Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens (b).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
(d) als Ausgangsstoff benötigten 5-Amino-1-pyridyl-py-
35 razole sind durch die Formel (Is) allgemein definiert.

5 In dieser Formel (Is) stehen R^1 , R^2 , R^3 und Py vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

10

Die 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (Is) sind erfindungsgemäße Verbindungen.

5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (Is), bei welchen
15 R^3 für Wasserstoff steht, sind erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (e) oder (f).
5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (Is), in welchen R^3 verschieden von Wasserstoff ist, sind erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (e), (f), (g) oder
20 (h).

Außerdem können 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (Id), welche beispielsweise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (d- α) hergestellt werden, im erfindungsgemäßen
25 Verfahren (d- β) als Ausgangsstoffe eingesetzt werden.

Setzt man die mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (d- α), (d- β) oder (d- γ) erhaltenen mono-alkylierten, -acylierten, -sulfenylierten, -sulfinylierten oder -sulfonylierten Verbindungen erneut nach einem dieser Ver-
30 fahren um, erhält man die entsprechenden disubstituierten Verbindungen.

35

5 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
(d) weiterhin benötigten Verbindungen sind durch die
Formel (V), (Va) und (Vb) allgemein definiert. In den
Formeln (V), (Va) und (Vb) stehen R^8 vorzugsweise für
geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Koh-
10 lenstoffatomen und R^6 , R^7 , X und n vorzugsweise für
diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der
Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I)
als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden,
 A^1 steht vorzugsweise für Chlor oder Brom oder für einen

15

O
||

Rest R^6 -C-O, A^2 steht bevorzugt für Chlor oder Brom
und A^3 steht bevorzugt für Chlor, Brom, Jod,
p-Toluolsulfonyloxy oder Methoxysulfonyloxy.

20

Die Verbindungen der Formeln (V), (Va) und (Vb) sind
allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

25 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
(e) als Ausgangsstoffe benötigten 5-Amino-1-pyridyl-
pyrazole sind durch die Formel (It) allgemein definiert.
In dieser Formel (It) stehen R^1 , R^3 , R^4 und Py vorzugs-
weise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang
mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der
30 Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt
wurden.

Die 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (It) sind
erfindungsgemäß Verbindungen und erhältlich mit Hilfe
35 d r erfindungsgemäßen Verfahren (a), (c), (d), (g), (i)
oder (k).

- 5 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
(e) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten elektro-
philen Agenzien sind durch die Formel (VI) allgemein
definiert. In dieser Formel (VI) steht R^{2-1} vorzugsweise
für Chlor, Brom, Nitroso, Nitro, für Formyl, Alkanoyl
10 mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder
für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder
verschieden substituiertes Benzoyl, wobei als Substi-
tuenten in Frage kommen: Halogen, insbesondere Fluor,
Chlor oder Brom, jeweils geradkettiges oder verzweigtes
15 Alkyl, Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
insbesondere für Methyl oder Methoxy, Halogenalkyl mit
1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder
verschiedenen Halogenatomen, insbesondere Trifluor-
methyl.
20 A^4 steht vorzugsweise für Halogen, insbesondere für
Chlor oder Brom, für Hydroxy, für Alkyl- oder Aryl-
sulfonyloxy, für Alkanoyloxy oder Aroyloxy. Weiter-
hin verwendbare elektrophile Reagenzien sind Sul-
25 furylchlorid, Phosphoroxychlorid/Dimethylformamid,
Nitriersäure und andere üblicherweise zu elektrophilen
Substitutionen verwendbare Stoffe.

Die elektrophilen Agenzien der Formel (VI) sind ebenso
30 wie die weiteren üblichen elektrophilen Reagenzien all-
gemein bekannte Verbindungen.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
(f) als Ausgangsstoffe benötigten 5-Acylamino-1-pyridyl-
35 pyraz 1 sind durch die Formel (Iu) allgemein definiert.

5 In dieser Formel (Iu) stehen R^1 , R^6 und Py vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

10

R^{2-2} steht vorzugsweise für Nitro, Nitroso, Fluor, Chlor, Brom oder Iod, R^{4-2} steht vorzugsweise für Wasserstoff oder für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere für
15 Methyl oder Ethyl.

Die 5-Acylamino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (Iu) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (d) oder (e).

20

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) als Ausgangsstoffe benötigten 5-Bis-sulfonyl-amino-pyrazole sind durch die Formel (Iv) allgemein definiert. In dieser Formel (Iv) stehen R^1 , R^7 und Py
25 vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

30 Die 5-Bis-sulfonyl-amino-pyrazole der Formel (Iv) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens (d).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) als Ausgangsstoffe benötigten 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole sind durch die Formel (Is) allgemein definiert.
35

5 In dieser Formel (Is) stehen R^1 , R^2 , R^3 und Py vorzugsweise für diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt werden.

10

Die 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (Is) sind erfindungsgemäße Verbindungen. Verbindungen der Formel (Is), bei welchen R^3 für Wasserstoff steht, sind erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren

15 (a), (b), (c), (e) oder (f).

Verbindungen der Formel (Is), in welchen R^3 verschieden von Wasserstoff ist, sind erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (d), (e), (f), (g) oder (h).

20

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Iso(thio)cyanate sind durch die Formel (VII) allgemein definiert. In dieser Formel (VII) steht X für Sauerstoff oder

25 Schwefel und R^{4-3} steht, vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, wobei als Substituenten in Frage kommen: Halogen, jeweils geradkettiges

30 oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder für Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen. R^{4-3} steht insbesondere für Methyl, Ethyl oder für g g ben nfalls in- bis dreifach, gleich oder

35 v rschied n durch Flu r, Chlor, Methyl, M thoxy oder Trifluorm thyl substitui rt s Phenyl.

07-05-85

3520330

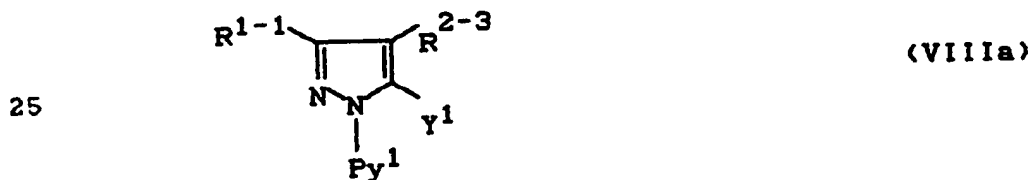
- 4 82

5

Die Iso(thio)cyanate der Formel (VII) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
10 (i) als Ausgangsstoffe benötigten 5-Halogenpyrazole sind durch die Formel (VIII), allgemein definiert. In dieser Formel (VIII) stehen R^1 , R^2 und Py vorzugsweise für die-
jenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Be-
schreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I)
15 als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden,
Y steht vorzugsweise für Chlor oder Brom.

Die 5-Halogen-pyrazole der Formel (VIII), sind teilweise
bekannt (vgl. z.B. J. Heterocycl. Chem. 18, 9-14
20 (1981)). Noch nicht bekannt sind 5-Halogen-pyrazole der
Formel (VIIIa)



in welcher

30

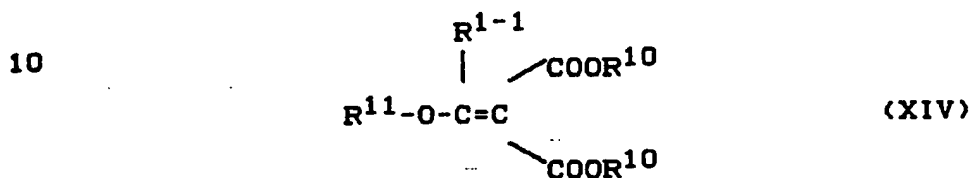
R^1 -1, R^2 -3, Y^1 und Py^1 für die gleichen Reste wie die entsprechenden Reste R^1 , R^2 , Y und Py in der analogen Formel (VIII) stehen, wobei jedoch für den Fall, daß gleichzeitig R^1 -1 für Methyl, R^2 -3 für Wasserstoff und
35 Y^1 für Chlor steht, Py^1 nicht für den 5-Nitro-2-pyridyl steht.

07-08-13

83

3520330

5 Man erhält die noch nicht bekannten 5-Halogen-pyrazole
der Formel (VIIIa) beispielsweise, wenn man Alkoxymethy-
lenmalonester der Formel (XIV),



in welcher

15

R^{1-1} die oben angegebene Bedeutung hat und

R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander jeweils für Alkyl,
insbesondere für Methyl oder Ethyl stehen,

20

mit Pyridylhydrazinen der Formel (IIa)



25 in welcher

Py^1 die oben angegebene Bedeutung hat,

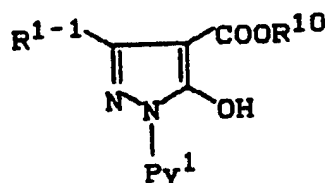
zunächst in einer ersten Stufe gegebenenfalls in

30

Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise
~~Methanol oder Ethanol bei Temperaturen zwischen +10°C~~
und +80°C umsetzt, und die so erhältlichen Pyrazolcar-
bonsäureester der Formel (XV)

35

5



(XV)

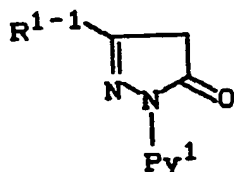
10

in welcher

R^{1-1} , R^{10} und Py^1 die oben angegebene Bedeutung haben,

15 in einer 2. Stufe gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Methanol und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base wie beispielsweise Natriumhydroxid bei Temperaturen zwischen $+30^\circ\text{C}$ und $+70^\circ\text{C}$ decarboxyliert zu Pyrazolinonen der Formel (XVI),

20



(XVI)

25

in welcher

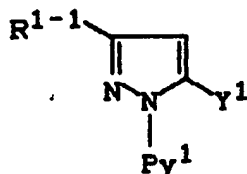
R^{1-1} und Py^1 die oben angegebene Bedeutung haben,

30

und diese in einer 3. Stufe mit Halogenierungsmitteln, wie beispielsweise Phosphoroxychlorid oder Phosphoroxobromid, nach üblichen, bekannten Verfahren (vgl. z.B. Ber. dtsh. ch. m. G. s. 28, 35 (1895) oder Liebigs Ann.

35 Ch. m. 373, 129 (1910)) umgesetzt, und gegebenenfalls in der 4. Stufe die so erhältlichen 5-Halogen-pyrazole der Formel (VIIb),

5



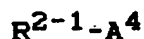
(VIIIb)

10

in welcher

R¹-1, Y¹ und Py¹ die oben angegebene Bedeutung haben,

15 in allgemein üblicher Art und Weise mit elektrophilen
Agenzien der Formel (VI)



(VI)

20 in welcher

R²-1 für Halogen, Nitroso, Nitro, Formyl, Alkanoyl oder
Aroyl steht und

25 A⁴ für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe steht,

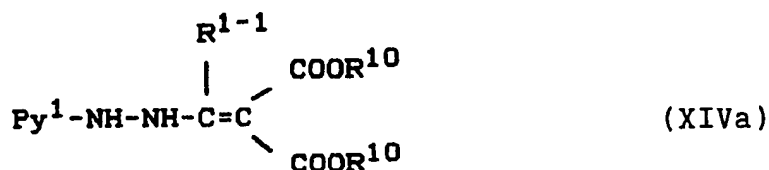
oder mit andren üblichen elektrophilen Reagenzien gegeben-
enenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie
beispielsweise Eisessig, und gegebenenfalls in Gegen-
30 wart eines Katalysators oder Reaktionshilfsmittels, wie
beispielsweise Acetanhydrid, in Analogie zur Durchfüh-
rung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) in 4-Stellung
substituiert.

35 Di bei der Umsetzung von Alkoxym thyl nmalonester der
Form 1 (XIV) mit Pyridylhydrazinen der Formel (IIa)
auftretenden Zwischenprodukte der Form 1 (XIVa),

86 07-05-88

3520330

5



in welcher

10

R^{1-1} , R^{10} und Py^1 die oben angegebene Bedeutung haben,

können gegebenenfalls auch isoliert und in einer separaten Reaktionsstufe cyclisiert werden.

15

Die Cyclisierung zu den Pyrazolcarbonsäureestern der Formel (XV) und deren anschließende Decarboxylierung können gegebenenfalls in einer Reaktionsstufe als "Eintopfverfahren" durchgeführt werden (vgl. z.B. Liebigs Ann. Chem. 373, 142 (1910)).

20

Die Alkoxymethylenmalonester der Formel (XIV) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

25

Bevorzugt sind 5-Halogen-pyrazole der Formel (VIIIa), in welcher R^{1-1} , R^{2-3} und Py^1 für die entsprechenden Reste R^1 , R^2 und Py stehen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt

30

wurden, Y^1 steht vorzugsweise für Chlor oder Brom, wobei jedoch für den Fall, daß gleichzeitig R^{1-1} für Methyl, R^{2-3} für Wasserstoff und Y^1 für Chlor steht, Py nicht für den 5-Nitro-2-pyridyl-Rest steht.

35

In der Formel (VIIIa) stehen R^{1-1} , R^{2-3} und Py^1 besonders bevorzugt für die entsprechenden Reste R^1 , R^2

5

und Py, welche bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als besonders bevorzugt für diese Reste genannt wurden, Y¹ steht besonders bevorzugt für Chlor oder Brom, wobei jedoch für den Fall, daß gleichzeitig R¹⁻¹ für Methyl, R²⁻³ für Wasserstoff und Y¹ für Chlor steht, Py¹ nicht für den 5-Nitro-2-pyridyl-Rest steht.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Amine sind durch die Formel (IX) allgemein definiert. In dieser Formel (IX) steht R⁴⁻⁴ vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl oder n-, i-, s- oder t-Butyl, R³⁻¹ steht vorzugsweise für Wasserstoff oder für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl oder n-, i-, s- oder t-Butyl.

25

Die Amine der Formel (IX) sind ebenfalls allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (k) als Ausgangsstoffe benötigten (Bis)Carbamate sind durch die Formel (Iw) allgemein definiert. In dieser Formel (Iw) stehen R¹, R² und Py vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden, R³⁻¹ steht für einen Rest -CO-O-Ar oder für Wasserstoff, wobei Ar vorzugsweise für Phenyl steht.

35

5 Die (Bis)Carbamate der Formel (Iw) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (d) oder (e).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
10 (k) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen sind durch die Formel (X) allgemein definiert. In dieser Formel (X) steht R^{6-1} vorzugsweise für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen
15 in den einzelnen Alkylteilen, für jeweils einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenoxy, Phenylthio oder Phenylamino, wobei als Phenylsubstituenten jeweils in Frage kommen: Halogen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy
20 mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, insbesondere Methyl, Methoxy, Chlor oder Trifluormethyl. R^{6-1} steht insbesondere für Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Phenylthio oder Dimethylamino.

25

Die Verbindungen der Formel (X) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (1)
30 als Ausgangsstoffe benötigten 5-Sulfonamido-pyrazole sind durch die Formel (Ix) allgemein definiert. In dieser Formel (Ix) stehen R^1 , R^2 , R^7 und Py vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoff der Formel (I) als
35 bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

5 Die 5-Sulfonamido-pyrazole der Formel (I_x) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (d), (e) und (g).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (1)
10 weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Salze sind durch die Formel (XI) allgemein definiert. Vorzugsweise verwendet man Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- oder Übergangsmetallhydroxide, -oxide, -carbonate, -hydrogencarbonate oder leicht lösliche -chloride, -sulfate, -phosphate oder
15 -nitrate, wie beispielsweise Natrium-, Kalium-, Calciumhydroxid, -carbonat oder -hydrogencarbonat, Calciumchlorid, Bariumchlorid, Kupfersulfat, Nickelchlorid oder Cobaltnitrat oder Alkylamine, wie Triethylamin, Isopropylamin, Diisopropylamin, Butylamin.

20

Die Salze der Formel (XI) sind allgemein bekannte Verbindungen.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (a) kommen sowohl für die 1. als auch für
25 die 2. Reaktionsstufe inerte organische Lösungsmittel in Frage. Vorzugsweise verwendet man Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Ethylenglykol oder Ethylenglykolmonomethyl- oder -ethylether.

30

Als Reaktionshilfsmittel zur Durchführung der 1. Stufe des Herstellungsverfahrens (a) kommen organische oder anorganische Säuren in Frage. Vorzugsweise verwendet man Schwefelsäure oder Essigsäure, gegebenenfalls auch in Gegenwart
35 einer Puffersubstanz, wie beispielsweise Natriumacetat.

90

3520330

- 55 -

5 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der 1. Stufe des Herstellungsverfahrens (a) in gewissen Bereichen variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -30°C und $+50^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen -20°C und $+20^{\circ}\text{C}$.

10

Als Säurebindemittel zur Durchführung der 2. Stufe des Herstellungsverfahrens (a) kommen alle üblicherweise verwendbaren anorganischen und organischen Basen in Frage. Vorzugsweise verwendet man Alkalimetallcarbonate oder Hydrogencarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren (a) kann auch direkt in einem Reaktionsschritt ohne Isolierung der Zwischenprodukte der Formel (IV) durchgeführt werden.

25 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der 2. Stufe des Herstellungsverfahrens (a) ebenso wie bei der einstufigen Reaktionsführung in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0°C und 200°C , vorzugsweise zwischen $+50^{\circ}\text{C}$ und $+150^{\circ}\text{C}$.

30 Zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (a) setzt man sowohl bei der einstufigen als auch bei der zweistufigen Reaktionsführung pro Mol Pyridylhydrazin der Formel (II) im allgemeinen 1,0 bis 3,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 1,5 Mol an Acrylnitril-Derivat der Formel (III) und im Fall des zweistufigen Verfahrens gegebenenfalls in der 1. Stufe 1,0 bis 10,0 Mol an Reaktionshilfsmittel und gegebenenfalls in der 2. Stufe 1,0 bis 10,0 Mol an Säurebindemittel ein.

5 Die Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (Ia) erfolgt nach üblichen Verfahren, beispielsweise durch Entfernen des organischen Verdünnungsmittels, Ausfällen des Reaktionsproduktes in Wasser, Absaugen und Trocknen des so erhaltenen Produktes.

10

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (b) kommen anorganische oder organische Lösungsmittel in Frage. Vorzugsweise verwendet man polare Lösungsmittel, insbesondere Alkohole, wie beispielsweise
15 Methanol, Ethanol oder Propanol, oder deren Gemische mit Wasser.

Als Katalysatoren zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (b) kommen alle üblicherweise für derartige
20 Esterverseifungen verwendeten Katalysatoren in Frage. Vorzugsweise verwendet man Basen, wie beispielsweise Natriumhydroxid, Natriumalkoholat oder Natriumcarbonat, oder Säuren, wie beispielsweise Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure oder Schwefelsäure.

25

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 20°C und 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen
30 turen zwischen 50°C und 100°C.

Zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (b) setzt man pro Mol an 4-Alkoxycarbonyl-5-amino-pyrazol der Formel (Ia) im allg meinen 1,0 bis 15,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis
35 2,5 Mol an saurem oder basisch m Katalysat r ein und erwärmt für m hrere Stunden auf die erforderliche R ak-

07-05-85

92

3520330

- 57 -

5

tionstemperatur. Die Aufarbeitung, Isolierung und Reinigung der Reaktionsprodukte der Formel (Ib) erfolgt nach üblichen Verfahren.

- 10 Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (c) kommen ebenfalls anorganische oder organische, vorzugsweise polare Lösungsmittel in Frage.

Insbesondere sind Alkohole, wie beispielsweise Methanol,
15 Ethanol oder Propanol, oder deren Gemische mit Wasser geeignet.

- Als Katalysatoren zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (c) kommen vorzugsweise Säuren, insbesondere
20 anorganische Mineralsäuren wie Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure oder Schwefelsäure in Frage.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Herstellungsverfahrens (c) in einem größeren Bereich
25 variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen +50°C und +200°C, vorzugsweise zwischen +70°C und +120°C.

- Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) setzt man pro Mol an 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivat
30 der Formel (Ib) im allgemeinen 1,0 bis 30,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 15,0 Mol an Katalysatorsäure ein und erwärmt für mehrere Stunden auf die erforderliche Temperatur. Die Aufarbeitung, Isolierung und Reinigung der Reaktionsprodukte der Formel (Ic) erfolgt nach allgemein
35 üblichen Verfahren.

- 5 Bei Verwendung eines sauren Katalysators ist es auch
möglich die erfindungsgemäßen Verfahren (b) (Esterver-
seifung) und (c) (Decarboxylierung) in einem Reaktions-
schritt als Eintopfverfahren durchzuführen. Auch in diesem
Fall erfolgt die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und
10 Isolierung der Reaktionsprodukte nach allgemein üblichen
Methoden (vergl. auch Herstellungsbeispiele).

- Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d)
kommen als Verdünnungsmittel inerte organische Lösungs-
15 mittel infrage. Vorzugsweise verwendet man aliphatische,
cyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte
Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol,
Toluol, Xylol, Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan,
Petrolether, Ligroin, Methylenchlorid, Chloroform,
20 Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol oder Dichlorbenzol,
Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan,
Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldiethylether oder
-dimethylether, Ketone, wie Aceton, Butanon, Methyl-
isopropylketon oder Methylisobutylketon, Ester, wie
25 Essigsäureethylester, Nitrile, wie Acetonitril oder
Propionitril, Amide, wie Dimethylformamid, Dimethyl-
acetamid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphor-
säuretriamid. Verwendet man Verbindungen der Formeln
(V), (Va) oder (Vb) in flüssiger Form, so ist es auch
30 möglich, diese in entsprechendem Überschuß als
Verdünnungsmittel einzusetzen.

- Als Säurebindemittel zur Durchführung des erfindungsge-
mäßigen Verfahrens (d) kommen alle üblicherweise verw nd-
35 baren an rganischen und organisch n Basen in Frage.

07-05-85

94

3520330

5 Vorzugsweise verwendet man Alkalimetallhydride,
-hydroxide, -amide, -carbonate oder -hydrogencarbonate,
wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natrium-
hydroxid, Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat,
oder auch tertiäre Amine, wie beispielsweise Triethyl-
10 amin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, 4-(N,N-Dimethylami-
no)-pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyc-
lononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

15 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung
des Herstellungsverfahrens (d) in einem größeren Bereich
variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen
-20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und +100°C.

20 Zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (d) setzt
man pro Mol 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol der Formel (Is)
im allgemeinen 1,0 bis 20,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis
15,0 Mol an Verbindung der Formel (V), (Va), bzw. (Vb)
und gegebenenfalls 1,0 bis 3,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis
2,0 Mol an Säurebindemittel ein. Die Reaktionsdurch-
25 führung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionspro-
dukte der Formel (Id) erfolgt in allgemein üblicher Art
und Weise.

30 Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungs-
gemäßen Verfahrens (e) kommen alle üblicherweise für
derartige elektrophile Substituenten verwendbaren
Lösungsmittel in Frage. Vorzugsweise verwendet man die
als Reagenzien in Frage kommenden Säuren oder Gemische,
wie beispielsweise Schwefelsäure, Salpetersäure,
35 Sulfurylchlorid, Phosphoroxychlorid/Dimethylformamid
der Nitriersäure, gleichzeitig als Verdünnungsmittel.

- 5 Es kommen gegebenenfalls auch inerte organische Lösungsmittel, wie beispielsweise Eisessig oder chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, als Verdünnungsmittel in Frage.
- 10 Als Katalysatoren oder Reaktionshilfsmittel zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (e) kommen ebenfalls die für derartige Reaktionen üblichen Katalysatoren in Frage; vorzugsweise verwendet man saure Katalysatoren wie beispielsweise Schwefelsäure, Eisen-III-chlorid oder
- 15 andere Lewis-Säuren oder Acetanhydrid.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Herstellungsverfahrens (e) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen

20 -50°C und +200°C, vorzugsweise zwischen -20 und +150°C.

Zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (e) setzt man pro Mol 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol der Formel (It), im allgemeinen 1,0 bis 10,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis

25 5,0 Mol an elektrophilem Agens der Formel (VI) und gegebenenfalls 0,1 bis 10 Mol an Katalysator oder Reaktionshilfsmittel ein. Die Reaktionsführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (Ie) erfolgt in allgemein üblicher Art und

30 Weise.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) kommen anorganische oder organische polare Lösungsmittel in Frage. Vorzugsweise verwendet man

35 Alkohole, wie beispielsweise Methanol, Ethanol oder Propanol, oder deren Gemische mit Wasser.

5 Als Katalysatoren zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (f) kommen vorzugsweise Säuren, insbesondere Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure in Frage.

10 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Herstellungsverfahrens (f) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen +20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen +50°C und +120°C.

15 Zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (f) setzt man pro Mol 5-Acylamino-1-pyridyl-pyrazol der Formel (Iu) im allgemeinen 1,0 bis 20,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 10,0 Mol an Katalysatorsäure ein und erwärmt für mehrere Stunden auf die erforderliche Reaktionstemperatur. Die Aufarbeitung, Isolierung und Reinigung der Reaktionsprodukte der Formel (If) erfolgt nach üblichen Methoden.

20 Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) kommen polare organische Lösungsmittel oder deren Gemische mit Wasser in Frage. Vorzugsweise verwendet man Alkohole wie Methanol, Ethanol oder Propanol oder deren Gemische mit Wasser.

30 Als basische Reaktionsteilnehmer bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen in Frage. Vorzugsweise verwendet man Amine oder Ammoniaklösungen oder Alkalimetallcarbonate bzw. -hydrogencarbonate, wie Natrium- oder Kaliumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat.

35 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0°C und 80°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 40°C.

07.05.15

97

3520330

- 82 -

5

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) setzt man pro Mol 5-Bis-sulfonyl-amino-pyrazol der Formel (Iv) im allgemeinen 1,0 bis 30,0 Mol vorzugsweise 1,0 bis 15,0 Mol an Base ein.

10

Die Reaktionsmischung wird in einem geeigneten Verdünnungsmittel so lange gerührt (30 Minuten bis 20 Stunden) bis bei chromatographischer Kontrolle kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar ist. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte der Formel (Ig) erfolgt nach üblichen Methoden.

15

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) kommen als Verdünnungsmittel inerte organische Lösungsmittel in Frage. Vorzugsweise verwendet man die bei Verfahren (d) genannten Verdünnungsmittel. Verwendet man die Verbindungen der Formel (VII) in flüssiger Form, so ist es auch möglich, diese in entsprechendem Überschuß als Verdünnungsmittel einzusetzen.

20

25 Als Reaktionshilfsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) kommen tertiäre Amine, wie beispielsweise Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, 4-(N,N-Dimethylamino)-pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU), in Frage.

30

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens (h) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -20°C und $+150^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen 0°C und $+100^{\circ}\text{C}$.

35

5 Zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (h) setzt man
pro Mol 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol der Formel (Is) im all-
gemeinen 1,0 bis 20,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 15,0 Mol
an Verbindung der Formel (VII) und gegebenenfalls 1,0 bis
3,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 2,0 Mol an Reaktionshilfs-
10 mittel ein. Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und
Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (Ih) erfolgt
in allgemein üblicher Art und Weise.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungs-
15 gemäßen Verfahrens (i) kommen inerte organische Lösungs-
mittel in Frage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische
oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlen-
wasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol,
Xylol, Chlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Di-
20 chlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ether,
wie Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylen-
glykoldimethyl- oder -diethylether, Ketone wie Aceton
oder Butanon, Nitrile, wie Acetonitril oder Propio-
nitril, Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid,
25 N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethyl-
phosphorsäuretriamid, Ester, wie Essigsäureethylester
oder Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid.

Das erfindungsgemäße Verfahren (i) kann gegebenenfalls
30 in Gegenwart eines geeigneten Säurebindemittels durch-
geführt werden.

Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder orga-
nischen Basen infrage. Hierzu gehören beispielsweise
Alkalimetallhydroxide, wie Natriumhydr xid oder Kalium-
35 hydr xid, Alkalim tallcarbonat , wie Natriumcarbonat,

5 Kaliumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat, sowie ter-
tiäre Amine, wie Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyri-
din, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan
(DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloun-
decen (DBU).

10

Es ist jedoch auch möglich, einen entsprechenden Über-
schuß an dem als Reaktionspartner eingesetzten Amin
der Formel (IX) gleichzeitig als Säurebindemittel zu
verwenden.

15

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung
des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) in einem größeren
Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei
Temperaturen zwischen -20°C und +200°C, vorzugsweise bei
20 Temperaturen zwischen 0°C und +150°C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i)
setzt man pro Mol an 5-Halogen-pyrazol der Formel (VIII)
im allgemeinen 1,0 bis 10,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis
25 5,0 Mol an Amin der Formel (IX) ein. Die Reaktionsdurch-
führung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktions-
produkte der Formel (Ii) erfolgt nach allgemein üblichen
Verfahren.

30 Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsge-
mäßigen Verfahren (k) kommen ~~inerte organische Lösungs-~~
~~mittel in Frage.~~ Vorzugsweise verwendet man alipha-
tische, oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte
Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol,

35

ORIGINAL INSPECTED

- 5 Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Ligroin, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlor-
kohlenstoff, Chlorbenzol oder Dichlorbenzol, Ether, wie
Diethylether oder Diisopropylether, Ethylenglykoldi-
methylether, Tetrahydrofuran oder Dioxan, Ketone, wie
10 Aceton oder Butanon, Methylisopropylketon oder Methyl-
isobutylketon, Ester, wie Essigsäureethylester,
Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril, Amide, wie
Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon
oder Hexamethylphosphorsäuretriamid, oder Alkohole wie
15 Methanol, Ethanol oder Isopropanol.

Es ist jedoch auch möglich, die als Reaktionskompo-
nenten verwendeten Verbindungen der Formel (X) in
entsprechendem Überschuß gleichzeitig als Verdün-
20 nungsmittel einzusetzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren (k) kann gegebenenfalls
in Gegenwart eines basischen Katalysators durchgeführt
werden. Als solche kommen alle üblichen anorganischen
25 oder organischen Basen infrage. Vorzugsweise verwendet
man die bei Verfahren (i) genannten Basen.

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsge-
mäßigen Verfahren (k) ebenfalls in einem größeren Bereich
30 variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen
0°C und +200°C, vorzugsweise zwischen +20°C und +150°C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (k)
setzt man pro Mol (Bis)Carbamat der Formel (Iw) im allge-
35

07-08-15

3520330

101
- 80 -

5 meinen 1 bis 20 Mol, vorzugsweise 1 bis 10 Mol der Verbindung der Formel (X) ein und erwärmt für mehrere Stunden auf die erforderliche Temperatur. Die Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (Ik) erfolgt nach üblichen Verfahren.

10

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (1) kommen polare organische Lösungsmittel, Wasser oder wäßrige Gemische, in Frage. Vorzugsweise verwendet man Alkohole, wie beispielsweise
15 Methanol, Ethanol oder Propanol, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Herstellungsverfahrens (1) ebenfalls in einem
20 größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0°C und +80°C, vorzugsweise zwischen +20°C und +40°C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (1)
25 setzt man pro Mol 5-Sulfonamido-pyrazol der Formel (Ix) im allgemeinen 1,0 bis 10 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 5,0 Mol an Salz der Formel (XI) oder an Amin ein.

Zur Herstellung der Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze setzt man eine Verbindung der Formel (Ix) in wäßriger Lösung oder einem organischen Lösungsmittel, wie
30 Aceton, Methanol, Ethanol oder Dimethylformamid, mit Natrium-, Kalium- oder Ammoniumhydroxid oder einem Amin um und isoliert die Salz durch Abfiltrieren oder durch
35

07-08-85

3520330

102

- 5 Eindampfen der Lösung und reinigt sie gegebenenfalls durch Umkristallisieren.

Die Calcium-, Barium-, Magnesium-, Mangan-, Kupfer-, Nickel-, Zinn-, Eisen- oder Cobaltsalze werden hergestellt aus den Natriumsalzen durch Behandeln mit einem entsprechenden anorganischen Metallsalz, z.B. Calciumchlorid, Bariumchlorid, Kupfersulfat, Nickelchlorid oder Cobaltnitrit. Die Calciumsalze können auch hergestellt werden durch Behandeln einer Verbindung der Formel (Ix) mit Calciumhydroxid.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defoliant, Desiccant, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

- 25 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala,

- 5 Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura,
Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea.

- Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta,
Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea,
10 Vicia, Nicotina, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca,
Cucumis, Cucurbita.

- Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria,
Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine,
15 Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum,
Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria,
Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea,
Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

- 20 Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum,
Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum,
Ananas, Asparagus, Allium.

- 25 Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch
keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt
sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

- 30 Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der
Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie-
und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne
Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung
in Dauerkulturen, z.B. Forst-, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-,
Nuß-, Bananen-, Kaff -,
35

07-05-68

3520330

104

- 5 Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfen-
anlagen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjäh-
rigen Kulturen eingesetzt werden.

- 10 Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit
besonders gutem Erfolg zur selektiven Bekämpfung mono-
und dikotyler Unkräuter in monokotylen und dikotylen
Kulturen wie beispielsweise Weizen oder Baumwolle
einsetzen.

- 15 Auch die Zwischenprodukte der Formel (VIII) besitzen
eine hohe herbizide Wirksamkeit.

- 20 Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen
überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpul-
ver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lös-
liche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzen-
trate, wirkstoffimprägnierte Natur- und synthetische
Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polaren Stoffen.

- 25 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise herge-
stellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streck-
mitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen
Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von ober-
flächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder
30 Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln.

- Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmitteln kön-
nen z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungs-
mittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kom-
35

5 men im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Tolu-
ol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlo-
rierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorben-
zole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische
Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B.
10 Erdölfractionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alko-
hole wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und
Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methyliso-
butylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmit-
tel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie
15 Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:
z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie
Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapul-
20 git, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthe-
tische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure,
Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für
Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktio-
nierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims,
25 Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus an-
organischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus
organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen,
Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder
schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B.
30 nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxy-
ethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-
Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate,
Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als
Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitab-
35 lauge und Methylcellulose.

106

07-08-88
3520330

5 Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxy-
methy|cellulose, natürliche und synthetische, pulverige,
körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden,
wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat,
sowie natürliche Phospholipide, wie Kepheline und
10 Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere
Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B.
Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farb-
15 stoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarb-
stoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan,
Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet wer-
den.

20 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1
und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen
0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder
25 in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten
Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden,
wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich
sind.

30 Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide wie z.B.
1-Amino-6-ethylthio-3-(2,2-dimethylpropyl)-1,3,5-tri-
azin-2,4(1H,3H)-dion oder N-(2-Benzthiazolyl)-N,N'-di-
methyl-harnstoff zur Unkrautbekämpfung in Getreide; 4-
Amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-on zur Un-
35

107

5 krautbekämpfung in Zuckerrüben und 4-Amino-6-(1,1-di-
methylethyl)-3-methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on zur
Unkrautbekämpfung in Sojabohnen, in Frage.
Auch Mischungen mit N,N-Dimethyl-N'-(3-trifluorme-
thylphenyl)-harnstoff; N,N-Dimethyl-N'-(3-chlor-4-
methylphenyl)-harnstoff; N,N-Dimethyl-N'-(4-isopro-
10 pylphenyl)-harnstoff; 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure;
2,4-Dichlorphenoxypropionsäure; (2-Methyl-4-chlorphen-
oxy)-essigsäure; (4-Chlor-2-methyl-phenoxy)-propion-
säure; 2-[4-(3,5-Dichlorpyrid-2-yloxy)-phenoxy]-pro-
pionsäure-(2-benzyloxy-ethylester), -(trimethylsilylme-
15 thylester) oder -(2,2-diethoxyethylester); Methyl-5-(2,4-
dichlorphenoxy)-2-nitrobenzoat; 3,5-Diod-4-hydroxy-
benzonitril; 2-Chlor-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-
triazin-2-yl)-amino]-carbonyl-benzolsulfonamid,
4-Ethylamino-2-t-butylamino-6-methylthio-s-triazin;
20 N-Methyl-2-(benzthiazol-2-yloxy)-acetamid; N-(1-Ethyl-
propyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitroanilin; Chloressig-
säure-N-(methoxymethyl)-2,6-diethylanilid; 2-Ethyl-6-me-
thyl-N-(1-methyl-2-methoxyethyl)-chloracetanilid; 2,6-
Dinitro-4-trifluormethyl-N,N-dipropylanilin; 2-{4-[[3-
25 Chlor-5-(trifluormethyl)-2-pyridinyl]-oxy]-phenoxy}-
propansäureethylester oder N,N-Diisopropyl-(2,3,3-tri-
chlorallyl)-thiocarbamat sowie weiteren Triazinonen,
sind möglich. Einige Mischungen zeigen überraschen-
derweise auch synergistische Wirkung.
30

Auch Mischungen mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie
Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden,
Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und
Bodenstrukturverbesserungsmitteln sind möglich.
35

5 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formu-
lierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen be-
reiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösun-
gen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Gra-
nulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in
10 üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen,
Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als
auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden.
15

Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet
werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren
20 Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art
des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die
Aufwandmengen zwischen 0,01 und 10 kg Wirkstoff pro Hek-
tar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 0,05 und 5 kg pro
ha.

25 Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen
Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

30

35

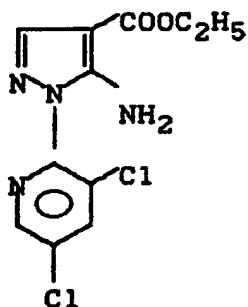
109
- 74 -

07.04.65
3520330

5 Herstellungsbeispiele:

Beispiel 1:

10



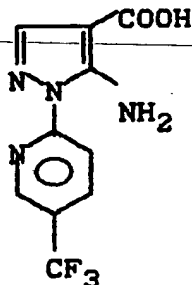
15

(Verfahren a)

- 20 16,9 g (0,1 Mol) Ethoxymethylencyanessigsäureethylester
und 17,8g (0,1 Mol) 3,5-Dichlor-pyrid-2-ylhydrazin in
150 ml Ethoxyethanol werden 5 Stunden bei 80°C und danach
weitere 2 Stunden bei 120°C gerührt. Zur Aufarbeitung
entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhält
25 29,6 g (98 % der Theorie) an 5-Amino-1-(3,5-dichlor-py-
rid- 2-yl)-4-ethoxycarbonyl-pyrazol vom Schmelzpunkt 98-
101°C.

Beispiel 2:

30



35

ORIGINAL INSPECTED

110

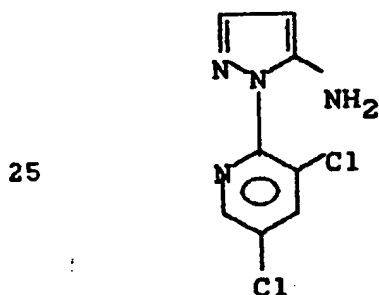
07.05.88

3520330

5 (Verfahren b)

18 g (0,06 Mol) 5-Amino-1-(5-trifluormethyl-pyrid-2-yl)-
4-ethoxycarbonyl-pyrazol in 100 ml 50-%iger wässriger
Ethanollösung werden mit 10 ml 45-%iger wässriger
Natriumhydroxidlösung versetzt und 4 Stunden bei 80°C
10 gerührt. Zur Aufarbeitung entfernt man das Lösungsmittel
im Vakuum, nimmt den Rückstand in 50 ml Wasser auf und
rührt die Mischung in eine Lösung aus 20 ml konzen-
trierter Salzsäure und 50 ml Wasser ein. Der Nieder-
schlag wird abgesaugt, mit wenig verdünnter Salzsäure
15 gewaschen und im Vakuum bei 50°C getrocknet. Man erhält
15,4g (94,4 % der Theorie) an 5-Amino-1-(5-trifluormeth-
yl-pyrid-2-yl)-pyrazol-4-carbonsäure vom Schmelzpunkt
196°C (Zers.).

20 Beispiel 3:

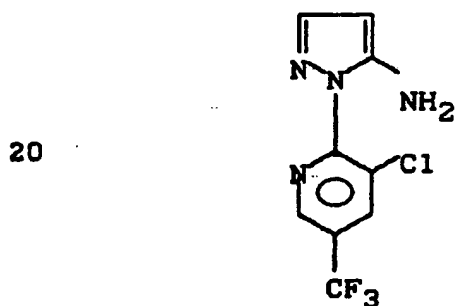


30 (Verfahren c)

16,5g (0,06 Mol) 5-Amino-1-(3,5-dichlorpyrid-2-yl)-pyr-
azol-4-carbonsäure werden in einem Gemisch aus 150 ml
Wasser, 75 ml konzentrierter Salzsäure und 20 ml Isopro-
pan 1 langsam auf 80°C erhitzt und so lang bei dieser
35 Temp ratur gerührt, bis die Gasentwicklung b endet ist.
Di entstand ne klar Lösung wird zur Trockn ing -
dampft, der Rückstand in Dichlormethan susp ndi rt,

5 die Suspension mit wässriger Natriumcarbonatlösung neu-
tralisiert, die organische Phase abtrennt und die wäs-
srige Phase noch zweimal mit Dichlormethan extrahiert.
Die vereinigten organischen Phasen werden über Natrium-
sulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel be-
10 freit. Man erhält 12,7g (92 % der Theorie) an 5-Amino-
1-(3,5-dichlorpyrid-2-yl)-pyrazol als Öl. $^1\text{H-NMR}$
(CDCl_3/TMS als innerer Standard): $\delta=4,55$; $5,55$; $7,43$;
 $7,88$; $8,30$ ppm.

15 Beispiel 4:



25 (Verfahren (b) und (c) als "Eintopfreaktion")
10,5g (0,03 Mol) 5-Amino-1-(3-chlor-5-trifluormethyl-
pyrid-2-yl)-4-ethoxycarbonyl-pyrazol in 100 ml wässriger
48-%iger Bromwasserstoffsäure werden langsam auf 80°C
erwärmt. Die heftige Gasentwicklung wird durch Zugabe
30 von 5 ml Isopropanol gedämpft und die Reaktionsmischung
langsam weiter auf 115°C bis 120°C erhitzt. Nach ca. 2
Stunden ist die Gasentwicklung beendet. Man rührt weite-
re 3 Stunden bei 115°C bis 120°C , entfernt die Bromwas-
s rstoffsäure im Vakuum, nimmt den Rückstand in ca. 200
35 ml Dichlormethan auf und neutralisiert mit wässrig r Na-
triumhydrog ncarbonatlösung. Die organische Phase wird

112
- 24 -

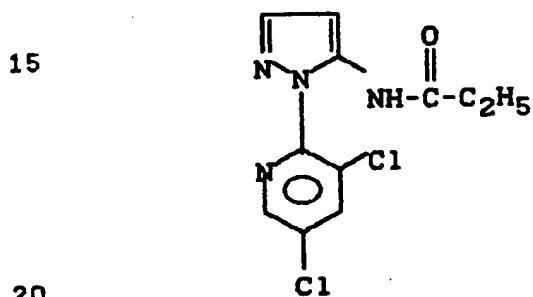
3520330

5 abgetrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit Dichlormethan extrahiert; die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Man erhält 4,7 g (60 % der Theorie) an 5-Amino-1-(3-chlor-5-trifluormethyl-pyrid-2-yl)-pyrazol als Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 4.1-5.0$; 5.6; 7.5; 8.1-8.6 ppm.

Beispiel 5:



(Verfahren d)

11 g (0,048 Mol) 5-Amino-1-(3,5-dichlorpyrid-2-yl)-pyrazol in 80 ml Dichlormethan werden bei Raumtemperatur unter Rühren nacheinander tropfenweise mit 4,3 ml (0,053 Mol) Pyridin und 3,6 ml (0,051 Mol) Propionylchlorid versetzt. Nach beendeter Zugabe rührt man weitere 5 Stunden, verdünnt mit 70 ml Dichlormethan, wäscht nacheinander mit verdünnter Salzsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Natriumchloridlösung, trocknet über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhält 12,5g (91,4 % der Theorie) an 5-Propionamido-1-(3,5-Dichlor-pyrid-2-yl)-pyrazol vom Schmelzpunkt 116-124°C.

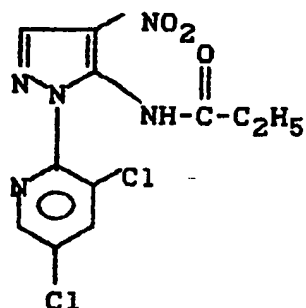
07.04.85

3520330

- 113

5 Beispiel 6:

10

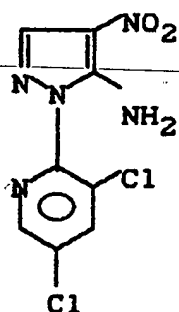


15 (Verfahren e)

9,0 g (0,032 Mol) 5-Propionamido-1-(3,5-dichlor-
pyrid-2-yl)-pyrazol und 3,2 ml (0,035 Mol) Acetanhydrid
in 35 ml Eisessig werden bei 10°C mit 1,5 ml (0,033 Mol)
98-%iger Salpetersäure versetzt und 6 Stunden bei Raum-
20 temperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Mischung
im Vakuum eingeeengt, der Rückstand in 100 ml Dichlor-
methan aufgenommen, mit Natriumhydrogencarbonatlösung
neutralisiert, mit Kochsalzlösung gewaschen, über Magne-
siumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel
25 befreit. Man erhält 9,3g (89 % der Theorie) an 5-Pro-
pionamido-1-(3,5-dichlorpyrid-2-yl)-4-nitro-pyrazol vom
Schmelzpunkt 53°C-56°C.

30 Beispiel 7:

30



35

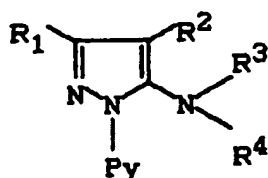
114
- 19 -

3520330

5 (Verfahren f)

5 g (0,015 Mol) 5-Propionamido-1-(3,5-dichlorpyrid-
2-yl)-4-nitro-pyrazol und 10 ml konzentrierte Salzsäure
in 15 ml Ethanol werden 4 Stunden unter Rückfluß
erhitzt, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der
10 Rückstand in 400 ml Dichlormethan aufgenommen, mit
Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert, mit Koch-
salzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und
im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 3,8 g
(92 % der Theorie) an 5-Amino-1-(3,5-dichlorpyrid-2-yl)-
15 4- nitro-pyrazol vom Schmelzpunkt 194°C.

In entsprechender Weise und gemäß den allgemeinen Anga-
ben zur Herstellung erhält man die folgenden 5-Amino-1-
pyridyl-pyrazole der allgemeinen Formel (I):


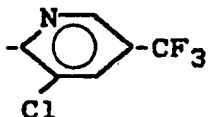
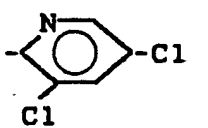
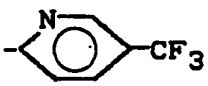
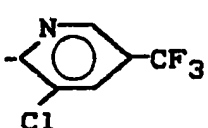

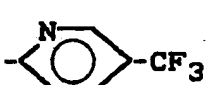
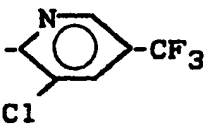


(I)

115
- 88 -

3520330

Tabelle 2:

5	Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Py	physikal. Konstante
	8	H	C ₂ H ₅ O-CO-	H	H		Fp: 130-132°C
10	9	H	C ₂ H ₅ O-CO-	H	H		Fp: 104-110°C
15	10	H	HOOC	H	H		Fp: 167°C (Zers.)
20	11	H	H	H	H		Fp: 77-79°C
	12	H	H	-CO-C ₂ H ₅	H		Fp: 80-82°C
25	13	H	H	-CO-C ₂ H ₅	H		Fp: 110-114°C
30	14	H	NO ₂	-CO-C ₂ H ₅	H		Fp: 128-130°C
35	15	H	NO ₂	-CO-C ₂ H ₅	H		Fp: 114-118°C


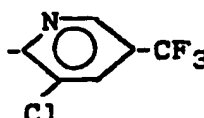
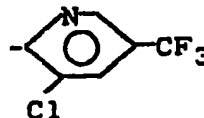
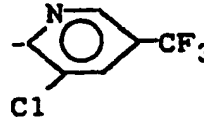
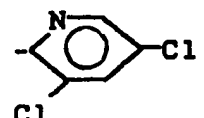
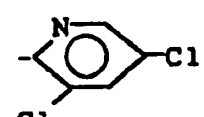
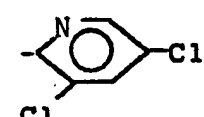
Le A 23 743

AA6
- 31 -

3520330

Tabelle 2 (Fortsetzung)

5

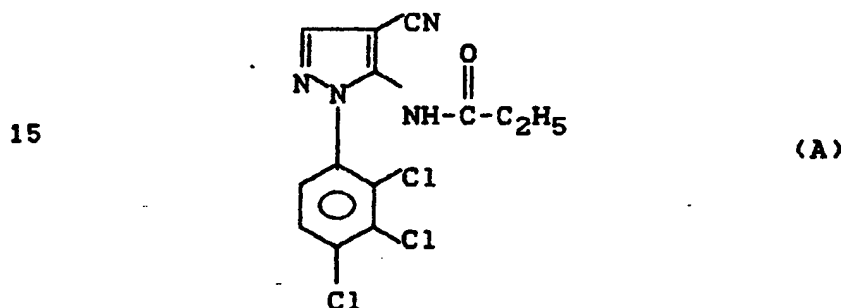
Bsp.	Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Py	physikal. Konstante
10	16	H	NO ₂	H	H		Fp: 114°C
	17	H	NO ₂	H	H		Fp: 79-84°C
15	18	H	H	-CO-CHCl ₂	H		Fp: 79-84°C
	19	H	NO ₂	-CO-CHCl ₂	H		Fp: 127-132°C
20	20	H	H	-CO-CHCl ₂	H		Fp: 106°C
	21	H	NO ₂	-CO-CHCl ₂	H		Fp: 112°C
30	22	H	H	-SO ₂ -CH ₃	H		Fp: 52-54°C
35							

117
- 82 -

35 20330

5 Anwendungsbeispiele

In den folgenden Anwendungsbeispielen wurde die nach-
stehend aufgeführte Verbindung als Vergleichssubstanz
10 eingesetzt:



20

4-Cyano-5-propionamido-1-(2,3,4-trichlorophenyl)-
pyrazol

(bekannt aus DE-OS 32 26 513)

25

30

35

118
- 23 -

07-05-44
3520330

5 Beispiel A

Pre-emergence-Test / Gewächshaus

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

10 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykoether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung
vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebene-
nen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emul-
15 gator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die
gewünschte Konzentration.

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät
und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begos-
20 sen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit
zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration
in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist
nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit.
Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen
25 boniert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der
unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

30

Eine deutliche Überlegenheit in der Nutzpflanzenselekti-
vität gegenüber dem Stand der Technik zeigt in diesem
Test z.B. die Verbindung gemäß dem Herstellungsbeispiel:
7.

35

07-08-85
3520330

119

- 84 -

5

Beispiel B.

Post-emergence-Test / Gewächshaus

- 10 Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglyglykoether

15 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

20 Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 - 15 cm haben so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 2000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden. Nach 25 drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

- 30 0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
100 % = totale Vernichtung

35 Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit sowie in der Nutzpflanzenselektivität gegenüber dem Stand der Technik zeigt in diesem Test z.B. die Verbindung gemäß dem Herstellungsbeispiel 1: 7.

THIS PAGE BLANK (uspio)